

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masaki TAKAI, et al.

GAU:

SERIAL NO: 10/650,697

EXAMINER:

FILED: August 29, 2003

FOR: METHOD FOR PRODUCING ALLYL COMPOUND, AND ALLYL COMPOUND PRODUCED THEREBY

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
| | |

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-252901	August 30, 2002
JAPAN	2002-260452	September 5, 2002
JAPAN	2002-261870	September 6, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 8 月 3 0 日
Date of Application:

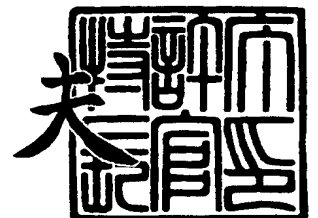
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 5 2 9 0 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 5 2 9 0 1]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 J09224

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 67/34
C07C 27/02
C07C 31/20
C07C 69/16
C07D307/08
C07B 61/00 300

【発明の名称】 アリル化合物の製造方法及びアリル化合物

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 高井 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社内

【氏名】 田中 善幸

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092978

【弁理士】

【氏名又は名称】 真田 有

【電話番号】 0422-21-4222

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007696

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9802014

【プルーフの要否】 要

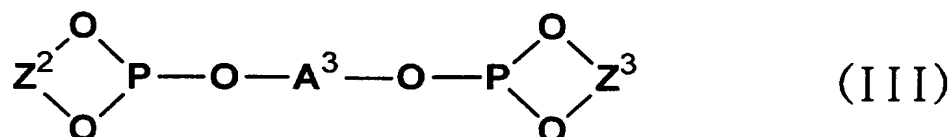
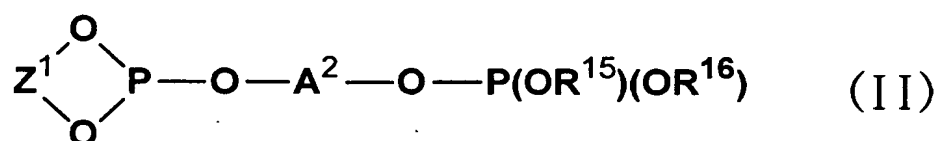
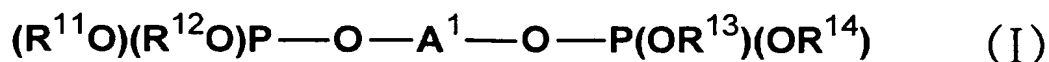
【書類名】 明細書

【発明の名称】 アリル化合物の製造方法及びアリル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 周期表の第 8 ～ 10 族に属する遷移金属からなる群より選ばれる遷移金属を含む一以上の遷移金属化合物と、下記一般式 (I) ～ (III) で表わされる構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって、該アリル原料化合物とは異なる組成式を示す新たなアリル化合物を製造することを特徴とする、アリル化合物の製造方法。

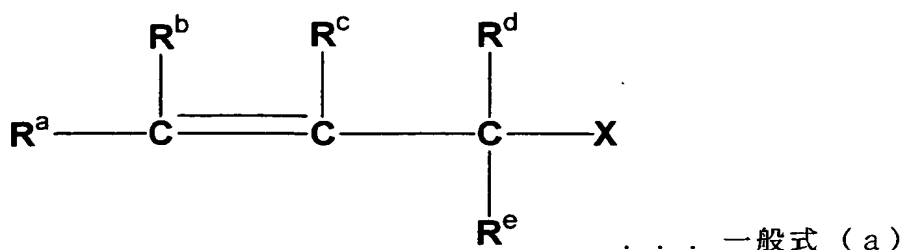
【化 1】



(上記一般式 (I) ～ (III) において、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアリーレン基又は置換基を有していても良いジアリーレン基を表わす。 $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基(環の上下に芳香族 6π 電子雲を形成する複素環式化合物を含む。以下同様。)を表わす。 $Z^1 \sim Z^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキレン基、置換基を有していても良いアリーレン基、置換基を有していても良いアルキレン-アリーレン基、又は置換基を有していても良いジアリーレン基を表わす。)

【請求項 2】 該アリル原料化合物が、下記一般式 (a) で表される構造を有することを特徴とする、請求項 1 記載のアリル化合物の製造方法。

【化 2】



(上記一般式 (a) において、 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基を表す。これらの基のうちアミノ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アシロキシ基は、更に置換基を有していても良い。 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ の何れかが炭素鎖を含む場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。 X は、ハロゲン原子、電子吸引性基が少なくとも一つ結合した炭素原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、スルホネイト基、アシロキシ基、カーボネイト基、カルバメイト基、ホスフェイト基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表す。これらの基のうちアミノ基、スルホニル基、スルホネイト基、アシロキシ基、カーボネイト基、カルバメイト基、ホスフェイト基、アルコキシ基、アリーロキシ基は、更に置換基を有していても良い。 X が炭素鎖を含む場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。また、 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ 及び X のうち任意の二以上が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。)

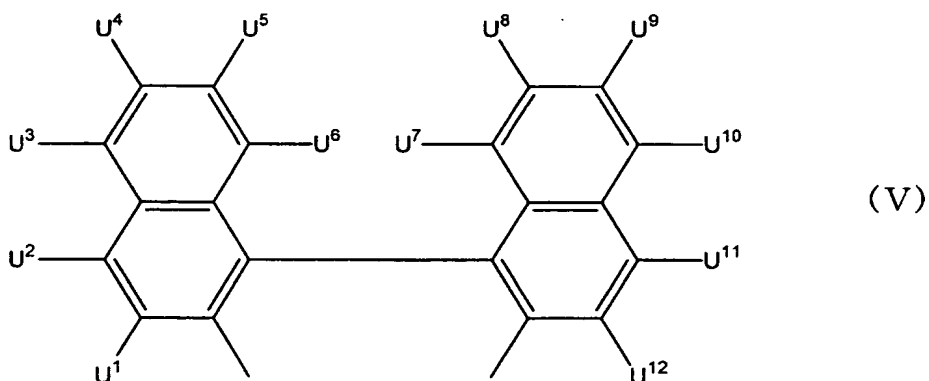
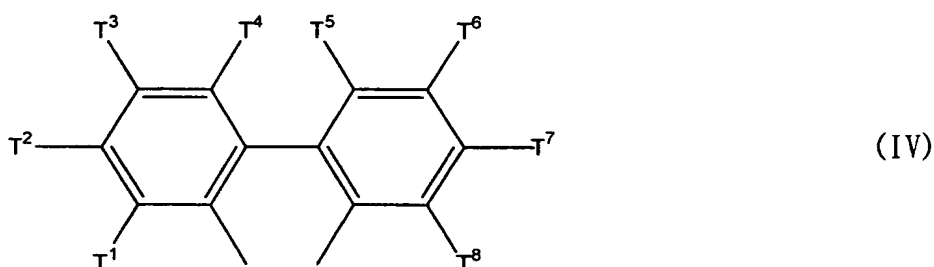
【請求項 3】 該遷移金属化合物が、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物、及び白金化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物であることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 に記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項 4】 上記一般式 (I) ~ (III) において、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ がそれぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素数 6 ~ 20 のアリール基であり、 Z^1

～Z³及びA¹～A³がそれぞれ独立に、置換基を有していても良いジアリーレン基であることを特徴とする、請求項1～3の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項5】 上記一般式(I)～(III)において、A¹～A³がそれぞれ独立に、下記一般式(IV)又は(V)で表わされる構造のジアリーレン基であることを特徴とする、請求項1～4の何れか一項に記載のアリル化合物の製造方法。

【化3】



(上記一般式(IV)及び(V)中、T¹～T⁸及びU¹～U¹²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシル基、アシロキシ基、アミノ基、エステル基、カルボキシ基、又はヒドロキシ基を表わす。)

【請求項6】 該二座配位ホスファイト化合物が上記一般式(I)で示される化合物であり、A¹におけるT¹～T⁸及びU¹～U¹²がそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、又は置換基を有していても良いアリール基であることを特徴とする、請求

項5記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項7】 該二座配位ホスファイト化合物が上記一般式(II)で示される化合物であり、 A^2 における $T^1 \sim T^8$ 及び $U^1 \sim U^{12}$ がそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、又は置換基を有していても良いアリール基であり、かつ、 Z^1 が上記一般式(IV)又は(V)で表されるジアリーレン基であることを特徴とする、請求項5記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項8】 該二座配位ホスファイト化合物が上記一般式(III)で示される化合物であり、 A^3 における $T^1 \sim T^8$ 及び $U^1 \sim U^{12}$ がそれぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアルコキシ基、又は置換基を有していても良いアリール基であり、かつ、 Z^2 及び Z^3 がそれぞれ独立に、上記一般式(IV)又は(V)で表わされるジアリーレン基であることを特徴とする、請求項5記載のアリル化合物の製造方法。

【請求項9】 請求項1～8の何れか一項に記載の方法により得られたことを特徴とするアリル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、遷移金属化合物とホスファイト化合物からなる触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることにより、原料化合物とは異なる新たなアリル化合物を製造する方法及びそれにより製造されるアリル化合物に関する。

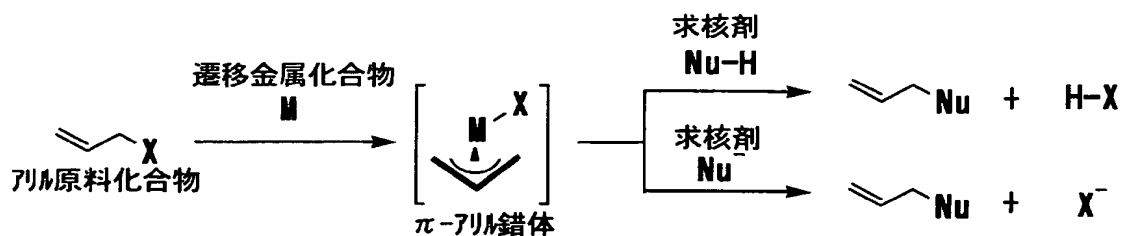
【0002】

【従来の技術】

アリル化合物を原料として、遷移金属化合物を用いた触媒反応を行なうことにより、様々な種類の新たなアリル化合物を合成することができる。その反応は、下の反応式に示すように、脱離基Xを有するアリル原料化合物が遷移金属化合物に π 配位及び酸化的付加することで、アリル部位の3つの炭素が金属に結合した π -アリル錯体が形成され、その π -アリル錯体の末端アリル炭素がNu-H又はNu-で表される求核剤により攻撃されることによって進行する。

【0003】

【化4】



【0004】

アリル化合物の合成反応の詳細に関しては、John Wiley & Sons社出版の「Palladium Reagents and Catalysts -Innovations in Organic Synthesis-」に総説的にまとめて記載されているが、反応において求核剤の種類を選ぶことで、求核剤がアリル化された形の様々な生成物を得ることができる。

【0005】

例えば、求核剤がマロン酸ジエステルの場合には、アリル基が結合したマロン酸ジエステルが生成（アリルアルキル化反応）し、求核剤が第1級又は第2級アミンの場合には、アリルアミン類が生成（アリルアミノ化反応）し、求核剤がフェノールやカルボン酸の場合には、それぞれアリルフェニルエーテル又はカルボン酸アリルエステルが生成する。

【0006】

一方、触媒となる遷移金属化合物としては、パラジウム化合物が最も有名であるが、ルテニウム化合物、ニッケル化合物、イリジウム化合物等でもアリル化合物の触媒反応が知られている。また、そうした遷移金属化合物に配位して、触媒活性の向上や反応の位置選択性、光学選択性の向上を促す配位子についても様々なものが開発されている。

【0007】

上述した触媒を用いたアリル化反応を工業的スケールで実施する場合には、触媒の使用量を減らして触媒コストを削減する目的や、反応器サイズを小さくして建設費コストを削減する目的等のために、触媒の反応性の向上が強く望まれる。更に、触媒自体のコストを低減するために、使用する配位子の製造コストを低減

する必要もある。こうした観点からは、Chem. Commun., 2001, p1132 及び J. Org. Chem., 2001, 66, p8867に記載されているような二座配位ホスファイト配位子では、架橋部がグルコースからなる上に、架橋部の P-O-C 結合における炭素原子がアルキル基性の sp^3 炭素であるために、配位子の熱安定性が低く、触媒が高活性を発現する高温での反応には向いていない。

【0008】

また、最近報告された WO 2002-040491 号公報には、架橋部のビフェノール部分に軸不斉を有する二座配位ホスファイト配位子等を用いたアリルエステル原料化合物と炭素求核剤との反応（アリルアルキル化反応）や窒素求核剤との反応（アリルアミノ化反応）について記載されているが、特定の構造を有するホスファイト化合物がアリル化反応に好適に用いられることは記載されていない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、アリル原料化合物と求核剤との反応による種々のアリル化合物の製造を工業的スケールで実施するためには、触媒コストの削減が重要な項目の一つとなってくる。触媒コストの削減方法としては、反応性の向上による触媒使用量の低減、安価な配位子を利用することによる配位子コストの削減、安定な配位子を用いることによるリサイクル等を挙げることができるが、配位子として、合成が比較的難しいホスフィン系の配位子を使用した場合や、P-N、P-O、P-S、N-S といった複雑な二座配位子や軸不斉を有する二座配位子を用いた場合には、配位子の製造コストは高くなる。また、比較的に合成が容易な二座配位ホスファイト配位子であっても、架橋部の P-O-C 結合における炭素原子がアルキル基性の sp^3 炭素である場合には十分な熱的安定性が得られず、高温での高活性な反応を実施することは困難である。そのため、安価に製造することができ、熱安定性に優れ、且つ高活性を実現できる配位子を用いた、新たな触媒系の開発が望まれてきた。

【0010】

本発明は、上述の課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的

は、安価に製造でき、熱安定性に優れ、且つ高い活性を発現する新たな触媒系を用いて、様々なアリル化合物を効率的に製造できるようにした、工業的に有利なアリル化合物の製造方法を提供することに存する。

【0011】

【課題を解決するための手段】

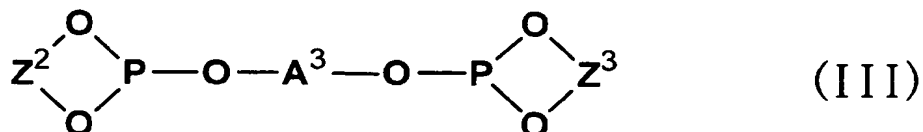
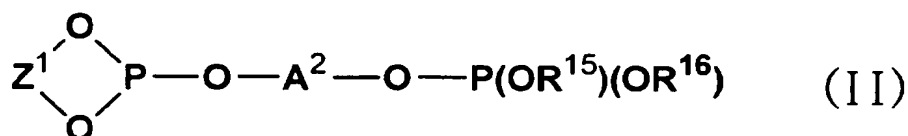
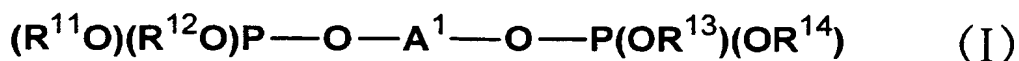
本発明者らは、様々なアリル原料化合物と求核剤との分子間反応を効率的に進行させることの可能な触媒系の開発を目指して鋭意検討していく中で、配位子の架橋部の P—O—C 結合における炭素原子がアリール基に由来する sp^2 炭素であるような特定の二座配位ホスファイト配位子を、周期表の第 8～10 族の遷移金属化合物と合わせて用いた場合に、特に高活性な触媒となり得ることを見出し、本発明に到達した。

【0012】

すなわち、本発明の要旨は、周期表の第 8～10 族に属する遷移金属からなる群より選ばれる遷移金属を含む一以上の遷移金属化合物と、下記一般式 (I)～(III) で表わされる構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることによって、該アリル原料化合物とは異なる組成式を示す新たなアリル化合物を製造することを特徴とする、アリル化合物の製造方法に存する。

【0013】

【化 5】



【0014】

(上記一般式 (I) ~ (III) において、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアリーレン基又は置換基を有していても良いジアアリーレン基を表わす。 $R^{11} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基（環の上下に芳香族 6π 電子雲を形成する複素環式化合物を含む。以下同様。）を表わす。 $Z^1 \sim Z^3$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキレン基、置換基を有していても良いアリーレン基、置換基を有していても良いアルキレンーアリーレン基、又は置換基を有していても良いジアアリーレン基を表わす。)

【0015】

また、本発明の別の要旨は、上記のアリル化合物の製造方法により得られたことを特徴とするアリル化合物に存する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明につき詳細に説明する。

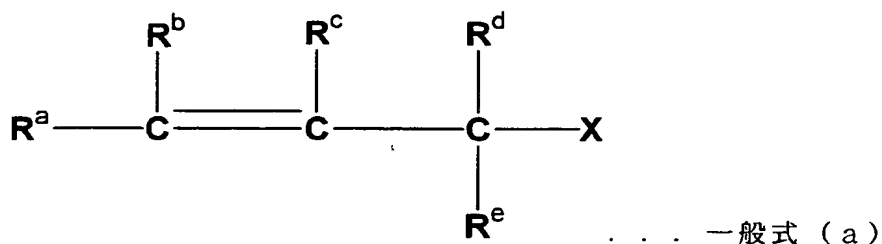
本発明に係るアリル化合物の製造方法（以下、適宜「本発明の製造方法」と略称する。）は、後述する特定の遷移金属化合物と、同じく後述する特定構造の二座配位ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と、該アリル原料化合物とは異なる構造を有する求核剤とを反応させることによって、該アリル原料化合物とは異なる組成式を示す新たなアリル化合物を製造するものである。

【0017】

まず、本発明の製造方法に使用されるアリル原料化合物について説明する。アリル原料化合物の種類は特に制限されないが、 $R^a \sim R^e$ で表される基を有するアリル基に、 X で表される脱離基が結合した、下の一般式 (a) で表わされる構造の化合物が好ましい。なお、脱離基とは、母体となる基質骨格（本発明ではアリル骨格）の炭素に結合していて、一般的に電子吸引性基で、電子対を持って基質分子から離れていく原子又は原子団のことを指す。

【0018】

【化 6】



【0019】

上記一般式 (a) において、 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ホルミル基、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アミド基、アシル基、又はアシロキシ基を表わす（なお、本明細書においてアリール基とは、環の上下に芳香族 6π 電子雲を形成する複素環式化合物を含むものとする。）。これらの例示基は更に、置換基を有していても良い。置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ホルミル基、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アミド基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。

【0020】

$\text{R}^a \sim \text{R}^e$ の炭素数は、通常 $0 \sim 40$ 、好ましくは $0 \sim 30$ 、更に好ましくは $0 \sim 20$ である。なお、 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。

上記例示の中でも、 $\text{R}^a \sim \text{R}^e$ としては、それぞれ独立に、水素原子、無置換又は置換のアルキル基、無置換又は置換のアリール基が好ましい。

【0021】

なお、反応系に悪影響を及ぼす基としては、触媒を被毒させるもの、例えば共役ジエンを含む基や、ホスファイト化合物を酸化消失させるもの、例えばパーオキサイドを含む基などが挙げられる。従って、本明細書全体を通じて、「反応系

に悪影響を及ぼす虞の無い」基とは、反応系に悪影響を及ぼすこれらの基を除くという意に介すべきである。

【0022】

一方、脱離基Xは、ヒドロキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $\text{ROC} (= \text{O})$ ーで表される電子吸引性基が少なくとも一つ結合した炭素原子、 $\text{RC} (= \text{O}) \text{O}$ ーで表されるアシロキシ基、 $\text{ROC} (= \text{O}) \text{O}$ ーで表されるカーボネイト基、 $\text{RNHC} (= \text{O}) \text{O}$ ーで表されるカルバメイト基、 $(\text{RO})_2\text{P} (= \text{O}) \text{O}$ ーで表されるホスフェイト基、 R_2N ーで表されるアミノ基、 RSO_2 で表されるスルホニル基、 RSO_2O ーで表されるスルホネイト基、 RO ーで表されるアルコキシ基又はアリーロキシ基等を表わす。なお、前記各式中におけるRは、水素原子又は有機基を表わす。有機基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば、その種類は特に制限されないが、アルキル基、アリアル基等が好ましい。Rが有機基である場合の炭素数は、通常1～40、好ましくは1～30、更に好ましくは1～20である。なお、脱離基Xが炭素鎖を含む基である場合は、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。

【0023】

上記例示のうち、Xとしては、アシロキシ基、ヒドロキシ基、カーボネイト基が好ましい。アシロキシ基の具体例としては、アセトキシ基、メチルアセトキシ基、エチルアセトキシ基等が挙げられる。カーボネイト基の具体例としては、メチルカーボネイト基、エチルカーボネイト基、フェニルカーボネイト基等が挙げられる。特にXとしては、アセトキシ基又はヒドロキシ基が好ましい。

【0024】

なお、上述のRa～Re及びXのうち任意の二以上の基が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。但し、Xが安定した環状構造に含まれると、Xが脱離し難くなるので好ましくない。環の数は特に制限されないが、通常0～3、好ましくは0～2、特に好ましくは0又は1である。また、個々の環を形成する原子の数も特に制限されないが、通常3～10員環、好ましくは4～9員環、特に好ましくは5～7員環である。複数の環が存在する場合、これらの環が一部を共有することによって縮合環構造を形成していても良い。

【0025】

R^a~R^e及びXのうち二以上の基が結合して環状構造を形成している場合、その炭素数は、環状構造の形成に関与している基の数をpとすると、通常0~40×p、好ましくは0~30×p、特に好ましくは0~20×pである。

【0026】

上記一般式(a)のアリル原料化合物の例としては、カルボン酸のアリルエステル類、アリルカーボネイト類、アリルカルバメイト類、リン酸アリルエステル類、アリルアミン類、アリルスルホン類、アリルスルホネイト類、アリルエーテル類、アリルアルコール類、ハロゲン化アリル類、ビニルエチレンオキシド類、1-ビニル-2, 2-ジアルキルカルボキシレイトシクロプロパン類等が挙げられる。カルボン酸のアリルエステル類の具体例としては、酢酸アリル、酢酸-2-ヘキセニル、酢酸プレニル、酢酸-3-ブテン-2-イル、酢酸-2-シクロペンテニル、プロピオン酸-1-フェニル-1-ブテン-3-イル、酪酸-1-シクロヘキシル-2-ブテン、1, 4-ジアセトキシブテン-2, 3-アセトキシ-4-ヒドロキシブテン-1等が挙げられる。アリルカーボネイト類の具体例としては、アリルメチル炭酸エステル、4-アセトキシ-2-ブテニルエチル炭酸エステル、ネリルメチル炭酸エステル等が挙げられる。アリルカルバメイト類の具体例としては、アリル-N-(4-フルオロフェニル)カルバメイト、2-ブテニル-N-メチルカルバメイト、フルフリル-N-(2-メトキシフェニル)カルバメイト等が挙げられる。リン酸アリルエステル類の具体例としては、リン酸アリルジメチルエステル、リン酸-3-メチル-2-ブテニルジフェニルエステル、リン酸メチルエチルフルフリルエステル等が挙げられる。アリルアミン類の具体例としては、アリルジエチルアミン、3-メトキシアリルジフェニルアミン、トリアリルアミン、2-ブテニルジベンジルアミン等が挙げられる。アリルスルホン類の具体例としては、アリルフェニルスルホン、メチリル-p-トリルスルホン、2-メチル-3-スルホレン、1, 3-ジフェニルアリルメチルスルホン等が挙げられる。アリルスルホネイト類の具体例としては、アリルトルエン-4-スルホネイト、3-チオフエンメタンスルホネイト、4-クロロ-2-ブテニルメタンスルホネイト等が挙げられる。アリルエーテル類の具体例として

は、アリルエチルエーテル、アリルフェニルエーテル、2, 3-ジフェニルアリルイソプロピルエーテル、2-ブテニル-4-フルオロフェニルエーテル等が挙げられる。アリルアルコール類の具体例としては、2-ブテニルアルコール、2, 3-ジメチル-2-ブテニルアルコール、3-ブロモアリルアルコール等が挙げられる。ハロゲン化アリル類の具体例としては、1-ニトロ-2-ブテン、1-ニトロ-1, 3-ジフェニルプロペン、3-ニトロ-3-メトキシプロペン等に代表されるようなニトロアリル類、塩化アリル、臭化-2-ブテニル、1-クロロ-2-フェニル-2-ペンテン等が挙げられる。ビニルエチレンオキシド類の具体例としては、ブタジエンモノオキシド、シクロペンタジエンモノオキシド、1, 3-シクロヘキサジエンモノオキシド等が挙げられる。1-ビニル-2, 2-ジアルキルカルボキシレイトシクロプロパン類の具体例としては、1-ビニル-2, 2-ジメチルカルボキシレイトシクロプロパン、ビスクロ [3. 1. 0] -6, 6-ジエチルカルボキシレイト-2-ヘキセン等が挙げられる。

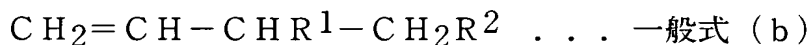
【0027】

これらのアリル原料化合物の中でも、全体の分子量として1500以下のもの（炭素数で約100以下のもの）であり、反応条件下において全量又は一部のアリル原料化合物が、溶媒への溶解、求核剤との相溶、若しくは熱による融解等によって、溶けた状態になり得るものが好ましい。具体的には、R^a~R^eがそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又はアリール基であって、Xが、アセトキシ基及びヒドロキシ基から選ばれる基であるものが挙げられる。特に、Xがアセトキシ基である化合物の具体例として、酢酸アリル、酢酸-2-ヘキセニル、酢酸ゲラニル、酢酸ファルネシル、酢酸-2, 4-ヘキサジエニル、酢酸-2-トリメチルシリルメチル-2-プロペニル、酢酸-2-メチル-2-シクロヘキセニル、酢酸シンナミル、酢酸リナリル、酢酸-3-ブテン-2-イル、4-シクロペンテン-1, 3-ジオール-1-アセテイト等が挙げられる。また、脱離基がヒドロキシ基である化合物の具体例として、アリルアルコール、シンナミルアルコール、クロチルアルコール、3-メチル-2-シクロヘキセン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、ゲラニオール、2-ペンテン-1-オール、3-ブテン-2-オール、1-ヘキセン-3-オール、2-メチル-3-ブ

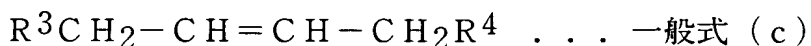
エニルー 2-プロペン-1-オール、1-アセトキシ-4-ヒドロキシシクロペンテン-2、1, 2-ジヒドロカテコール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール等が挙げられる。

【0028】

なお、特に好ましいアリル原料化合物として、下記一般式 (b) で表される 3, 4-二置換ブテン-1、下記一般式 (c) で表される 1, 4-二置換ブテン-2、及びそれらの化合物からなる群より選ばれる二以上の化合物の混合物を挙げることができる。

【0029】**【0030】**

上記一般式 (b) 中、 R^1 , R^2 は、それぞれ独立に、アセトキシ基又はヒドロキシ基を表わす。上記一般式 (b) で表わされる 3, 4-二置換ブテン-1 の具体例としては、3, 4-ジアセトキシブテン-1、3-アセトキシ-4-ヒドロキシブテン-1、4-アセトキシ-3-ヒドロキシブテン-1、3, 4-ジヒドロキシブテン-1 が挙げられる。

【0031】**【0032】**

上記一般式 (c) 中、 R^3 , R^4 は、それぞれ独立に、アセトキシ基又はヒドロキシ基を表わす。上記一般式 (c) で表わされる 1, 4-二置換ブテン-2 の具体例としては、1, 4-ジアセトキシブテン-2、1-アセトキシ-4-ヒドロキシブテン-2、1, 4-ジヒドロキシブテン-2 が挙げられる。

【0033】

次に、本発明の製造方法に使用される求核剤について説明する。一般的に求核剤とは、非共有電子対を持ち、塩基性で、炭素核を攻撃する傾向を有している反応体のことを指すが、本発明ではその種類に特に制限は無く、基本的にあらゆる種類の求核剤を用いることができる。しかし、 π -アリル錯体に求核攻撃してアリル化合物を生成させるという目的から、本発明で使用する求核剤としては、そ

れぞれ酸素原子、炭素原子、及び窒素原子上の非共有電子対が求核攻撃を行なう酸素求核剤、炭素求核剤、及び窒素求核剤が好ましい。なお、反応速度を向上させるためには、反応条件下において全量又は一部の求核剤が、溶媒への溶解、アリル原料化合物との相溶、若しくは熱による融解等によって、溶けた状態になり得るものが好ましい。この様な観点で、通常分子量 600 以下の求核剤を用いる。

【0034】

本発明で使用可能な酸素求核剤は、具体的には、求核性の酸素原子を含む E^1 $O-H$ で表わされるプロトン付加体の化合物、又は、その脱プロトン体である $E^1 O^-$ で表わされるアニオン、更には、反応系の中でそのアニオンとなり得る化合物である。前記式中、 E^1 は、水素原子又は有機基を表わす。有機基としては、炭素原子、窒素原子、リン原子、又は硫黄原子により当該求核性の酸素原子と結合するものであって、反応系で液体となり、且つ、反応系に悪影響を及ぼす虞が無いものが用いられる。

【0035】

E^1 が有機基の場合、その炭素数は、通常は 1～30 の範囲が、反応系で溶解し易いので好ましい。中でも好ましくは 1～20、特に好ましくは 1～10 である。また、酸素求核剤の分子量は通常 400 以下、好ましくは 300 以下、特に好ましくは 200 以下である。

【0036】

求核性酸素と炭素原子で結合する有機基としては、無置換又は置換の鎖状アルキル基、無置換又は置換の環状アルキル基、無置換又は置換のアリール基等が挙げられる。求核性酸素と窒素原子で結合する有機基としては、無置換又は置換のアミノ基、 $C=N$ 結合を有する基等が挙げられる。求核性酸素とリン原子で結合する有機基としては、無置換又は置換のホスホネイト基、ホスフィネイト基、ホスフィノイル基等が挙げられる。求核性酸素と硫黄原子で結合する有機基としては、無置換又は置換のスルホニル基等が挙げられる。なお、上記各例示基の置換基としては、有機基であって、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、

アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。上記各例示基がこれらの置換基を有する場合には、置換基も含めた炭素数が上記範囲内となるようにする。

【0037】

ただし、上述の定義に該当する酸素求核剤であっても、それを反応に用いた場合に、反応によってアリル原料化合物から脱離する置換基（上記一般式（a）におけるX若しくはそのアニオン X^- ）又はそのプロトン付加体（ $X-H$ ）と同じであると、見かけ上反応が進行しない、又は、アリル原料化合物と組成式が同じで構造が異なるような異性化物が生成した状態となるので、そのような酸素求核剤は除外される。

【0038】

酸素求核剤の具体例をプロトン付加体の形態で列举すると、 E^1 が水素原子の場合は、水である。

E^1 が求核性酸素と炭素原子で結合した有機基である場合には、アルコール類、アリロール類、脂肪族カルボン酸類、芳香族カルボン酸類、チオカルボン酸類、セレノカルボン酸類等が挙げられる。アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、アリルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、4-クロロ-1-ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。アリロール類の具体例としては、フェノール、*p*-メトキシフェノール、2,4-ジメチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、3,6-ジ-*tert*-ブチル-2-ナフトール、2-ピリジノール、2-ブロモ-4-ピリジノール等が挙げられる。脂肪族カルボン酸類の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、クロロ酢酸、シュウ酸、アジピン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸類の具体例としては、安息香酸、ナフタレン-2-カルボン酸、*m*-シアノ安息香酸、*o*-トルイル酸等が挙げられる。チオカルボン酸類の具体例としては、 $CH_3C(=S)-OH$ で表わされる化合物、 $PhC(=S)-OH$ で表わされる化合

物等が挙げられる。セレノカルボン酸類の具体例としては、 $\text{CH}_3(\text{C}=\text{Se})-\text{OH}$ で表わされる化合物、 $\text{PhC}(\text{=Se})-\text{OH}$ で表わされる化合物等が挙げられる。なお、本明細書において、Phはフェニル基を表わす。

【0039】

E^1 が求核性酸素と窒素原子で結合した有機基である場合には、オキシム類、ヒドロキシアミン類等が挙げられる。オキシム類としては、アセトンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロペントノンオキシム等が挙げられる。ヒドロキシアミン類としては、N, N-ジエチルヒドロキシアミン、N, N-ジベンジルヒドロキシアミン等が挙げられる。その他該当する有機基としては、t-ブチル-N-ヒドロキシカーバメイト、N-ヒドロキシマレイミド、N-ヒドロキシスクシンイミド、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール等が挙げられる。

【0040】

E^1 が求核性酸素とリン原子で結合した有機基である場合には、ホスフィン酸類、ホスホン酸エステル類、リン酸エステル類等が挙げられる。ホスフィン酸類としては、ジメチルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸等が挙げられる。ホスホン酸エステル類としては、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸モノフェニルエステル等が挙げられる。リン酸エステル類としては、リン酸ジフェニルエステル、リン酸ジメチルエステル等が挙げられる。

【0041】

E^1 が求核性酸素と硫黄原子で結合した有機基である場合には、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のスルホン酸類、硫酸モノフェニルエステル、硫酸モノオクチルエステル等の硫酸モノエステル類が挙げられる。

【0042】

なお、上述の例示は全てプロトン付加体で示したが、各例示化合物の脱プロトン体、また、反応系の中で当該脱プロトン体となり得る化合物も同様に例示される。反応系の中で当該脱プロトン体となり得る化合物としては、当該脱プロトン体がその他の原子又は原子団と結合した化合物が挙げられる。当該脱プロトン体と結合するその他の原子又は原子団としては、各種の一価のカチオン (Na^+ ,

K⁺等)などが挙げられる。

【0043】

以上例示の中でも、E¹が求核性酸素と炭素原子で結合した有機基である場合が特に好ましく、具体的には以下のタイプ①～④の酸素求核剤が特に好ましい。

【0044】

①R-O-H又はR-O⁻（前記式中、Rは、置換基を有していてもよく、炭素鎖中に二重結合や三重結合を有していても良いアルキル基を表わす。）で表されるアルコール類又はそれらの脱プロトン体。

【0045】

②Ar-O-H又はAr-O⁻（前記式中、Arは、置換基を有していてもよく、窒素、酸素、リン、硫黄のような他の元素を含んでいても良いアリール基を表わす。）で表されるヒドロキシアリール類又はそれらの脱プロトン体。

【0046】

③R'-COO-H又はR'-COO⁻（前記式中、R'は、水素原子又はアルキル基を表し、更に置換基を有していても良く、炭素鎖中に二重結合や三重結合を有していても良い基を表わす。）で表される脂肪族カルボン酸類又はそれらの脱プロトン体。

【0047】

④Ar'-COO-H又はAr'-COO⁻（前記式中、Ar'は、置換基を有していてもよく、窒素、酸素、リン、硫黄のような他の元素を含んでいても良いアリール基を表わす。）で表される芳香族カルボン酸類又はそれらの脱プロトン体。

【0048】

タイプ①の酸素求核剤としては、飽和又は不飽和のアルコール及びそれらの置換基含有体、飽和又は不飽和のジオールや多置換アルコール又はそれらの置換基含有体等が挙げられる。飽和又は不飽和のアルコール及びそれらの置換基含有体の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、ベンジルアルコール、1-ブロモ-2-プロパノール、2-メチルシクロペンタノール、2-

フェニルエタノール、ネオペンチルアルコール、4-シクロヘキセノール、コレステロール等が挙げられる。飽和又は不飽和のジオールや多置換アルコール又はそれらの置換基含有体の具体例としては、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、2-クロロ-1, 3-プロパンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、グリセリン、ペンタエリトリール等が挙げられる。

【0049】

これらの中でも、タイプ①の酸素求核剤としては、飽和のアルコール又は飽和のジオールが好ましく、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール等が好ましい。

【0050】

タイプ②の酸素求核剤としては、モノヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体、ジ又は多ヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。モノヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体の具体例としては、フェノール、クレゾール、4-ニトロフェノール、2-フルオロフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 4-ジ-*t*-ブチル-6-メチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、3-*t*-ブチル-2-ナフトール等が挙げられる。ジ又は多ヒドロキシアリール及びそれらの置換基含有体の具体例としては、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン、2, 4-ジヒドロキシフェニルエチルケトン、4-n-ヘキシルレスルシノール、1, 8-ジヒドロキシナフタレン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1-メチル-2, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 2, 4-ベンゼントリオール等が挙げられる。

【0051】

これらの中でも、タイプ②の酸素求核剤としては、モノヒドロキシアリール又はジヒドロキシアリールが好ましく、具体的には、フェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン等が好ましい。

【0052】

タイプ③の酸素求核剤としては、飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体、不飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体、脂肪族ジカルボン酸及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、シクロヘキサンカルボン酸、 α -メチル酪酸、 γ -クロロ α -メチル吉草酸、 α -ヒドロキシプロピオン酸、 γ -フェニル酪酸等が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、アクリル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、2-シクロヘキセンカルボン酸、4-メトキシ-2-ブテン酸、メタクリル酸等の不飽和脂肪族カルボン酸及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。

【0053】

これらの中でも、タイプ③の酸素求核剤としては、飽和脂肪族カルボン酸又は飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく、具体的には、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が好ましい。

【0054】

タイプ④の酸素求核剤としては、芳香族カルボン酸及びそれらの置換基含有体、芳香族ジ又は多カルボン酸及びそれらの置換基含有体等が挙げられる。芳香族カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、安息香酸、3-シアノ安息香酸、2-ブロモ安息香酸、2,3-ジメトキシ安息香酸、4-フェノキシ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、m-トルイル酸、o-メトキシ安息香酸、フタル酸モノメチルエステル、テレフタル酸モノエチルエステル、ナフタレン-1-カルボン酸、1-メチルナフタレン-2-カルボン酸、2-エトキシナフタレン-1-カルボン酸、1-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸、1-ブロモナフタレン-2-カルボン酸、アントラセン-9-カルボン酸、フェナントレン-4-カルボン酸、ピコリン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸、2-メトキシチオニコチン酸

、6-クロロニコチン酸、イソキノリン-1-カルボン酸、キノリン-3-カルボン酸、キノリン-4-カルボン酸、4-メトキシキノリン-2-カルボン酸等が挙げられる。芳香族ジ又は多カルボン酸及びそれらの置換基含有体としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 8-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸等が挙げられる。

【0055】

これらの中でも、タイプ④の酸素求核剤としては、芳香族カルボン酸又はジカルボン酸が好ましく、具体的には、安息香酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が好ましい。

【0056】

炭素求核剤としては、 $E^2E^3E^4C^-$ で表されるカルボアニオン類、又は $E^2E^3E^4CH$ で表わされるそのプロトン付加体が、好ましい例として挙げられる。前記式において、 $E^2 \sim E^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボキシ基、又は、鎖状若しくは環状の、アルキル基、アリール基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、イソシアノ基、アルキリデンアミノ基、若しくはジアルコキシホスホリル基を表わす。上記各例示基は更に置換基を有していても良い。置換基としては、有機基であって、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。

【0057】

なお、 $E^2 \sim E^4$ として上に例示した置換基及びそれらの付属的な置換基が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三

重結合が存在していても良い。また、 $E^2 \sim E^4$ のうち任意の二以上の基が互いに結合して、一以上の環状構造を形成していても良い。更に、 $E^2 \sim E^4$ のうち少なくとも一つは、電子吸引基である必要がある。中でも $E^2 \sim E^4$ のうち二つ以上が電子吸引基であることが好ましい。

【0058】

炭素求核剤の炭素数は、通常 1～50、好ましくは 1～40、特に好ましくは 1～30 である。また、その分子量は通常 600 以下、好ましくは 500 以下、特に好ましくは 400 以下である。

【0059】

上述の炭素求核剤のうち、カルボアニオン類は、非共有電子対にプロトン等の置換基が結合した電荷を帯びていない化合物から生成されるが、そうした元の化合物のまま反応に用いてもよいし、プロトン等を引き抜いてカルボアニオンの状態にしてから反応に用いてもよい。後者の場合、一般的に、カルボアニオンのカウンターカチオンとしてアルカリ金属イオンを用いると、より高い反応活性で反応を行なうことができる。通常、炭素求核剤は、元の化合物からプロトンが引き抜かれて初めて、求核性を示すカルボアニオンという構造を取るので、元の化合物は活性プロトン、即ち酸性のプロトンを有する化合物（プロトン付加体）であることが望ましい。

【0060】

炭素求核剤として好ましいものとしては、マロン酸エステル誘導体、 α -置換酢酸エステル誘導体、置換ニトロメタン誘導体、ジアシルメタン誘導体、スルホニルメタン誘導体、置換アセトニトリル、アルキリデンアミノメタン誘導体等が挙げられる。それぞれの具体例を水素付加体の形式で列挙すると、マロン酸エステル誘導体の具体例としては、マロン酸ジエチル、メチルマロン酸ジエチル等が挙げられ、 α -置換酢酸エステル誘導体の具体例としては、 α -ブロモプロピオン酸エチル、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチル、イソシアノ酢酸ベンジル、フェニルスルホニル酢酸エチル、ニトロ酢酸ブチル、フェニルチオイソシアノ酢酸-*t*-ブチル等が挙げられ、置換ニトロメタン誘導体の具体例としては、ニトロエタン、ジニトロメタン等が挙げられ、ジアシルメタン誘導体の具体例として

は、ヘプタン-3, 5-ジオン、ペンタン-2, 4-ジオン等が挙げられ、スルホニルメタン誘導体の具体例としては、ジメチルスルホニルメタン、フェニルスルホニルアリル等が挙げられ、置換アセトニトリルの具体例としては、フェニルアセトニトリル、フェノキシフェニルチオアセトニトリル等が挙げられ、アルキリデンアミノメタン誘導体の具体例としては、シクロヘキシリデンアミノメチルホスホン酸ジエチル、ビス(2-プロピリデンアミノ)メタン等が挙げられ、その他としては、フルオレン等が挙げられる。

【0061】

炭素求核剤としてより好ましいのは、 $E^2 \sim E^4$ のうち少なくとも一つがアルコキシカルボニル基である化合物である。こうした化合物の具体例としては、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、シアノ酢酸メチルが挙げられる。中でも、 $E^2 \sim E^4$ のうち二つがアルコキシカルボニル基である化合物が特に好ましい。こうした化合物の具体例としては、マロン酸ジエチルが挙げられる。

【0062】

窒素求核剤としては、 HNE^5E^6 で表わされる、少なくとも一つの水素原子と結合したアミン類が、好ましい例として挙げられる。前記式において、 E^5 又は E^6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、カルボキシ基、又は、鎖状若しくは環状の、アルキル基、アリール基、アシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、アルコキシ基、若しくはアリーロキシ基を表わす。上記各例示基は更に置換基を有していても良い。置換基としては、有機基であって、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。

【0063】

なお、 E^5 及び E^6 として上に例示した置換基及びそれらの付属的な置換基が炭素鎖を含む基である場合には、その炭素鎖中に一以上の炭素-炭素二重結合又は三重結合が存在していても良い。また、 E^5 及び E^6 が互いに結合して、一以上の

環状構造を形成していても良い。

【0064】

窒素求核剤の炭素数は、通常1～40、好ましくは1～30、特に好ましくは1～20である。また、その分子量は通常500以下、好ましくは400以下、特に好ましくは300以下である。

【0065】

アミン類との反応の場合、アミンの窒素上の非共有電子対が π -アリル錯体の末端アリル炭素に求核攻撃することによって、中間体としてアンモニウムカチオン状態となるが、そこからプロトンが抜けて電荷的に中性のアリルアミン類が生成するために、水素原子が少なくとも一つ結合したアミン類である必要がある。しかしながら、アミン類の求核性を一層高める目的で、事前にプロトンを化学処理等により引き抜いて、 $E^5E^6N^-$ のようなアニオン化されたアミン類の形で反応に使用してもよい。その場合、アニオン化されたアミン類のカウンターカチオンとして、アルカリ金属イオン等を挙げることができる。

【0066】

窒素求核剤として好ましいものとしては、アンモニア、第一級アミン、第二級アミン、N-無置換又は一置換アミド化合物類、複素環式環状アミン類、ジアミン又は多アミン類等が挙げられる。それぞれの具体例を水素付加体の形式で列挙すると、第一級アミンの具体例としては、エチルアミン、n-ブチルアミン、i-プロピルアミン、アリルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、フェニルアミン、フェノキシアミン等が挙げられ、第二級アミンの具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-i-プロピルアミン、ジフェニルアミン、ジ(2-ブテニル)アミン、t-ブチル-n-ブチルアミン、メチルフェニルアミン、N-クロロ-N-フェニルアミン、N-エトキシ-N-エチルアミン、N-n-オクチル-N-ヒドロキシアミン、ジフェノキシアミン等が挙げられ、N-無置換又は一置換アミド化合物類の具体例としては、カプロアミド、3-ブロモベンズアミド、エトキシカルボニルアミン、N-ブロモアセトアミド、4-フルオロアセトアニリド、シクロヘキシルジ-i-プロピルアミノカルボニルアミン、メトキシカルボニルプロピルアミン、カルボキシグリシン、フェノキ

シカルボニルフェニルアミン等が挙げられ、複素環式環状アミン類の具体例としては、ピロール、イミダゾール、ピロリジン、インドール、2, 5-ジメチルピロリジン、モルホリン、4-クロロ-2, 5-ジヒドロキノリン等が挙げられ、ジアミン又は多アミン類の具体例としては、テトラメチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 3, 5-トリアミノベンゼン等が挙げられる。

【0067】

窒素求核剤としてより好ましいのは、E⁵及びE⁶の少なくとも一方が無置換又は置換のアルキル基である第一級アミン、第二級アミンである。こうした化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジ-*i*-プロピルアミン、ジ-*n*-ウンデシルアミン、2-エトキシエチル-*t*-ブチルアミン、ジ(4-ブロモシクロヘキシル)アミン、N-3, 5-ジメチルヘキシル-N-2-エチルヘキシルアミン、エチルアミン、*n*-オクチルアミン、ベンジルアミン、*t*-ブチルアミン、3-クロロ-*n*-プロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、メチルエチルアミン、4-シアノ-*n*-デシルネオペンチルアミンが挙げられる。中でも、E⁵及びE⁶がともに無置換又は置換のアルキル基である第二級アミン類が特に好ましい。こうした化合物の具体例としては、ジメチルアミン、ジ-*i*-プロピルアミン、ジ-*n*-ウンデシルアミン、2-エトキシエチル-*t*-ブチルアミン、ジ(4-ブロモシクロヘキシル)アミン、N-3, 5-ジメチルヘキシル-N-2-エチルヘキシルアミンが挙げられる。

【0068】

続いて、本発明の製造方法で使用する触媒について説明する。本発明で 사용되는触媒は、一以上の遷移金属化合物と、二座配位ホスファイト化合物とを含む。

【0069】

遷移金属化合物としては、周期表の第8～10族(IUPAC無機化学命名法改訂版(1998)による)に属する遷移金属からなる群より選ばれる遷移金属を含む1種以上の化合物が使用される。具体的には、鉄化合物、ルテニウム化合

物、オスミウム化合物、コバルト化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物等が挙げられるが、中でもルテニウム化合物、ロジウム化合物、イリジウム化合物、ニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物が好ましく、更にはニッケル化合物、パラジウム化合物及び白金化合物が好ましく、特にパラジウム化合物が好ましい。これらの化合物の種類は任意であるが、具体例としては、上記遷移金属の酢酸塩、アセチルセトネイト化合物、ハライド、硫酸塩、硝酸塩、有機塩、無機塩、アルケン配位化合物、アミン配位化合物、ピリジン配位化合物、一酸化炭素配位化合物、ホスフィン配位化合物、ホスファイト配位化合物等が挙げられる。

【0070】

遷移金属化合物の具体例を列記すると、鉄化合物としては、 $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 FeCl_2 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等が挙げられる。ルテニウム化合物としては、 RuCl_3 、 $\text{Ru}(\text{OAc})_3$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 等が挙げられる。オスミウム化合物としては、 OsCl_3 、 $\text{Os}(\text{OAc})_3$ 等が挙げられる。コバルト化合物としては、 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、 CoBr_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 等が挙げられる。ロジウム化合物としては、 RhCl_3 、 $\text{Rh}(\text{OAc})_3$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})_2]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{OAc})(\text{cod})]_2$ 、 $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ 等が挙げられる。イリジウム化合物としては、 IrCl_3 、 $\text{Ir}(\text{OAc})_3$ 、 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ が挙げられる。ニッケル化合物としては、 NiCl_2 、 NiBr_2 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{cod})_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 等が挙げられる。パラジウム化合物としては、 $\text{Pd}(0)$ 、 PdCl_2 、 PdBr_2 、 $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 K_2PdCl_4 、 K_2PdCl_6 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{dba})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Pd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 、 PdSO_4 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 、その他、カルボキシレート化合物、オレフィン含有化合物、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等のような有機ホスフィン含有化合物、アリルパラジウムクロライド二量体等が挙げられる。白金化合物としては、 $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{cod})$ 、 $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 Pt

$\text{Cl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 K_2PtCl_4 、 Na_2PtCl_6 、 H_2PtCl_6 が挙げられる。なお、以上の例示において、codは1, 5-シクロオクタジエンを、dbaはジベンジリデンアセトン、acacはアセチルアセトネイトを、Acはアセチル基をそれぞれ表す。

【0071】

遷移金属化合物の種類は特に制限されず、活性な金属錯体種であれば、単量体、二量体、及び／又は多量体の何れであっても構わない。

【0072】

遷移金属化合物の使用量については特に制限はないが、触媒活性と経済性の観点から、反応原料であるアリル化合物に対して、通常 1×10^{-8} (0.01モルppm)モル当量以上、中でも 1×10^{-7} (0.1モルppm)モル当量以上、特に 1×10^{-6} (1モルppm)モル当量以上、また、通常1モル当量以下、中でも0.001モル当量以下、特に0.0001モル等量以下の範囲で使用するのが好ましい。

【0073】

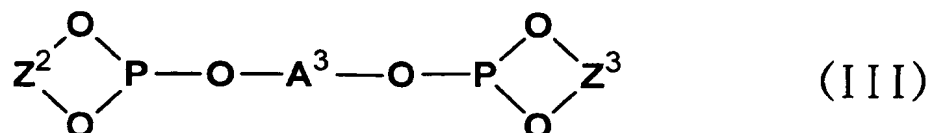
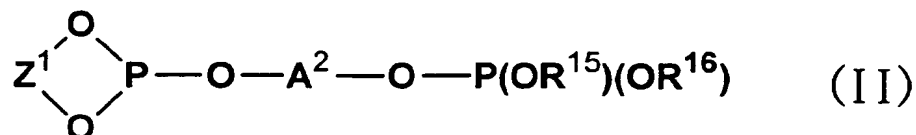
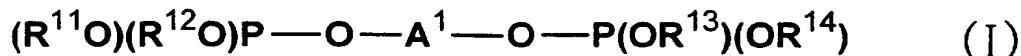
一方、二座配位ホスファイト化合物としては、下記一般式(I)～(III)で表わされる構造を有するホスファイト化合物が用いられる。上述の遷移金属化合物に対してキレート性の配位子となるホスファイト化合物であれば、その種類は特に制限されない。配位座の数は、通常2～4座であるが、2座が好ましい。また、触媒活性を上げるためには、反応系に溶解しているものが良く、その分子量は通常3000以下、好ましくは1500以下、また、通常250以上、好ましくは300以上、より好ましくは400以上である。

【0074】

二座配位ホスファイトの中でも、好ましい化合物としては、下記一般式(I)～(III)で示される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種以上の化合物が挙げられる。

【0075】

【化 7】



【0076】

本発明の特徴の一つは、上記一般式 (I) ~ (III) 中の $A^1 \sim A^3$ が特定の構造を有することにある。本発明に使用される触媒は、この特定の構造の存在によって、高い触媒活性を得ることが可能となる。具体的には、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、アリーレン基又はジアリーレン基を表わす。これらのアリーレン基又はジアリーレン基は、反応系に悪影響を及ぼす虞のない限りにおいて、更に置換基を有していても良い。

【0077】

$A^1 \sim A^3$ の各々の炭素数は、通常 1 ~ 60 である。中でも、無置換又は置換のアリーレン基の場合には、その炭素数は通常 40 以下、好ましくは 30 以下、更に好ましくは 20 以下である。一方、無置換又は置換のジアリーレン基の場合には、その炭素数は通常 60 以下、好ましくは 50 以下、更に好ましくは 40 以下である。

【0078】

アリーレン基が有していても良い置換基の好ましい例としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が挙げられる。これらの無置換又は置換のアリーレン基の具体例としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、3, 5-ジ-tert-ブチル-1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基、

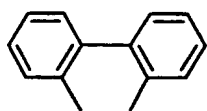
1, 4-ジ-*t*-ブチル-2, 3-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基等が挙げられる。

【0079】

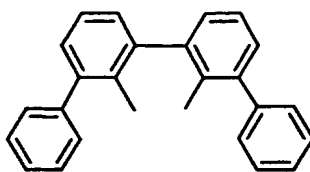
ジアリーレン基とは、二つのアリーレン基が直接、又は二価の有機基を介して連結された基のことであり、具体的には $-Ar^1-(Q^1)_n-Ar^2-$ で表わされる構造を有する基である。ここで、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアリーレン基を表わす。 Q^1 は、二価の有機基を表わす。その具体例としては、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、又は $-CR^{18}R^{19}-$ で表わされる基が挙げられる。ここで、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリアル基を表わす。 n は、0 又は 1 を表わす。 Ar^1 、 Ar^2 のアリーレン基、並びに、 R^{18} 、 R^{19} のアルキル基及びアリアル基が、それぞれ有していても良い置換基の好ましい具体例としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が挙げられる。この様なジアリーレン基の具体例としては、下記式 (A-1) ~ (A-48) で表わされる構造の基が挙げられる。

【0080】

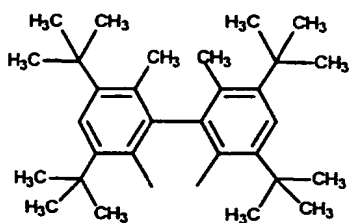
【化 8】



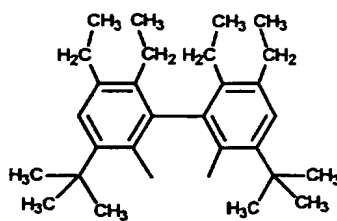
(A-1)



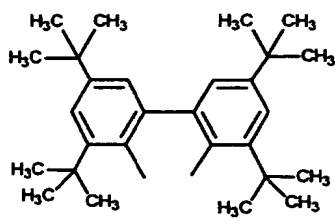
(A-2)



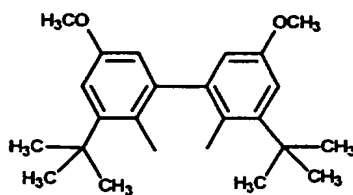
(A-3)



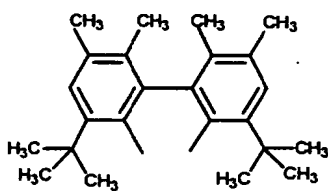
(A-4)



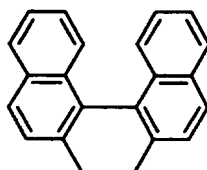
(A-5)



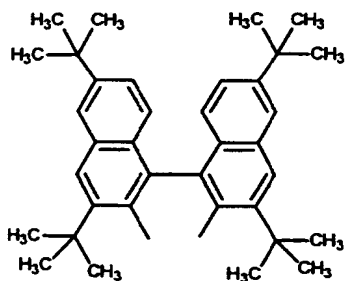
(A-6)



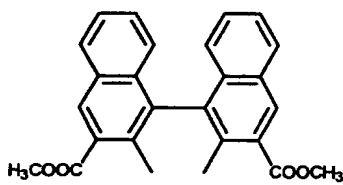
(A-7)



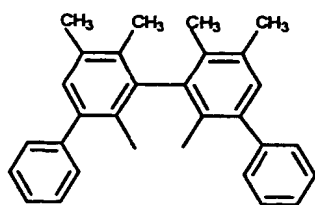
(A-8)



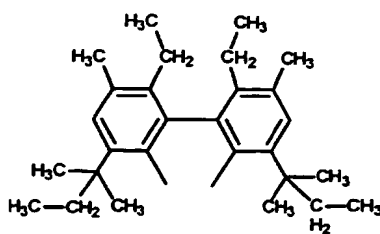
(A-9)



(A-10)



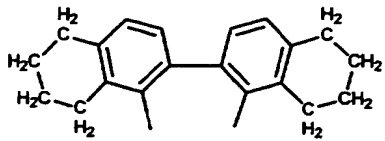
(A-11)



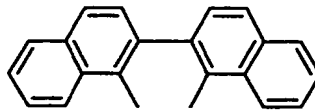
(A-12)

【 0 0 8 1 】

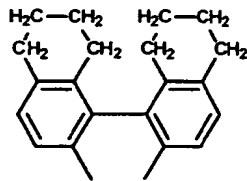
【化 9】



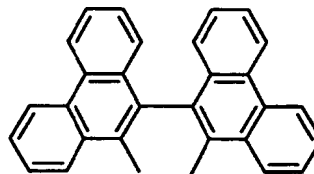
(A-13)



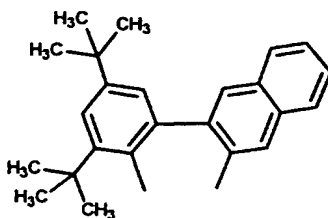
(A-14)



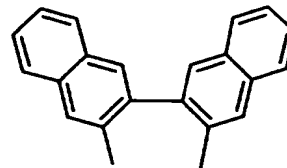
(A-15)



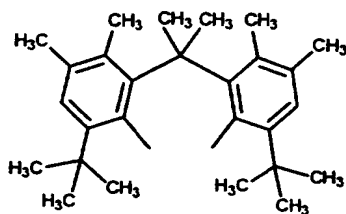
(A-16)



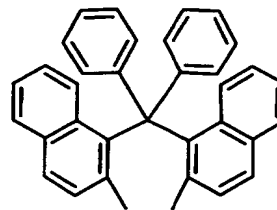
(A-17)



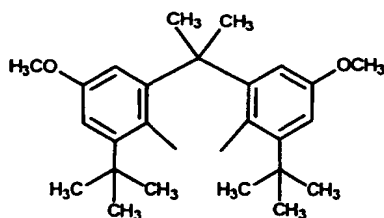
(A-18)



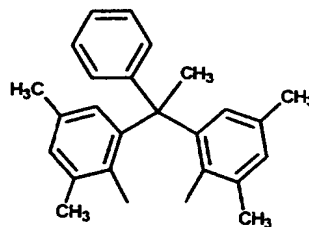
(A-19)



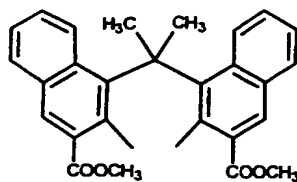
(A-20)



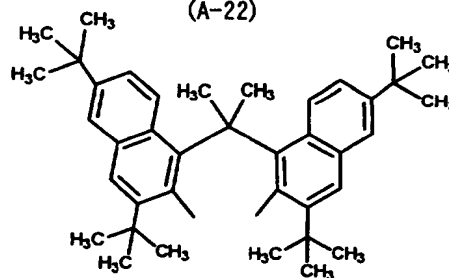
(A-21)



(A-22)



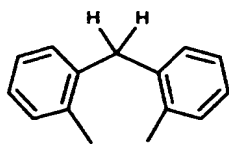
(A-23)



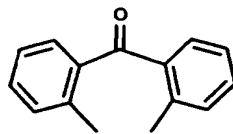
(A-24)

【0082】

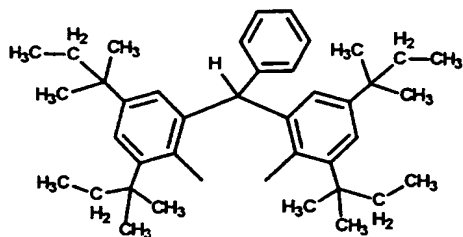
【化10】



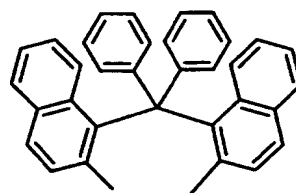
(A-25)



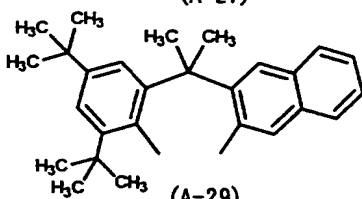
(A-26)



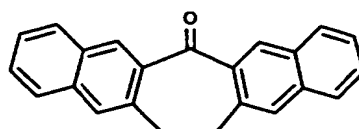
(A-27)



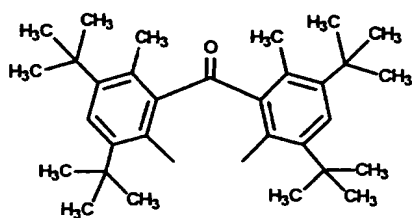
(A-28)



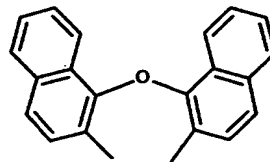
(A-29)



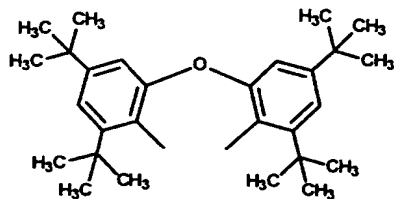
(A-30)



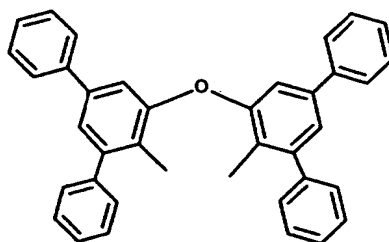
(A-31)



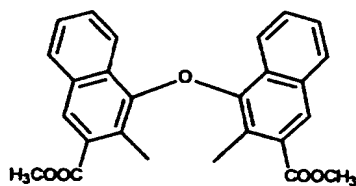
(A-32)



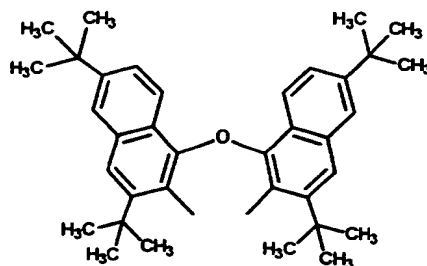
(A-33)



(A-34)



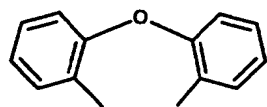
(A-35)



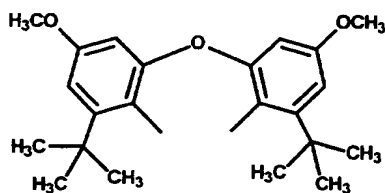
(A-36)

【0083】

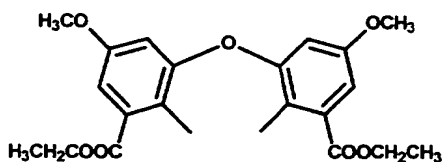
【化 11】



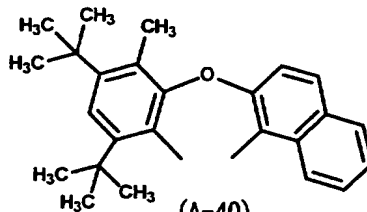
(A-37)



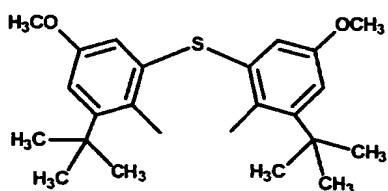
(A-38)



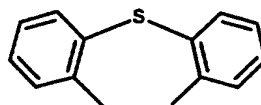
(A-39)



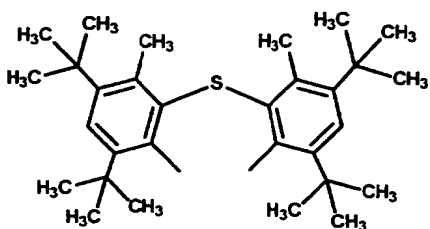
(A-40)



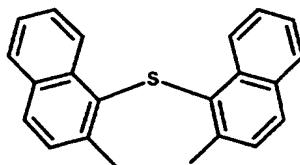
(A-41)



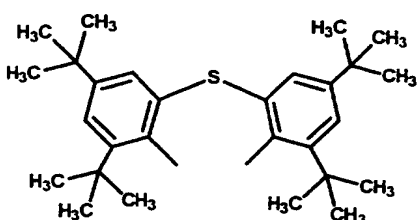
(A-42)



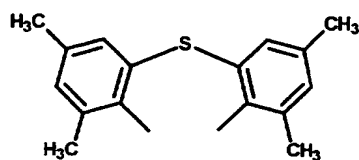
(A-43)



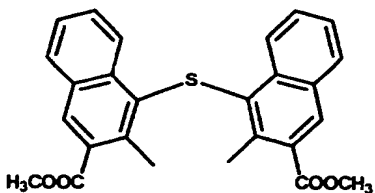
(A-44)



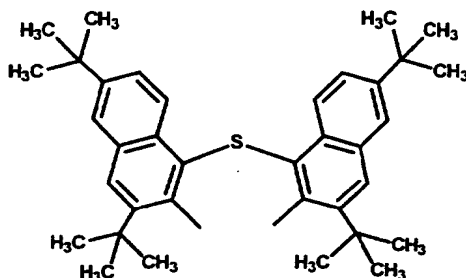
(A-45)



(A-46)



(A-47)



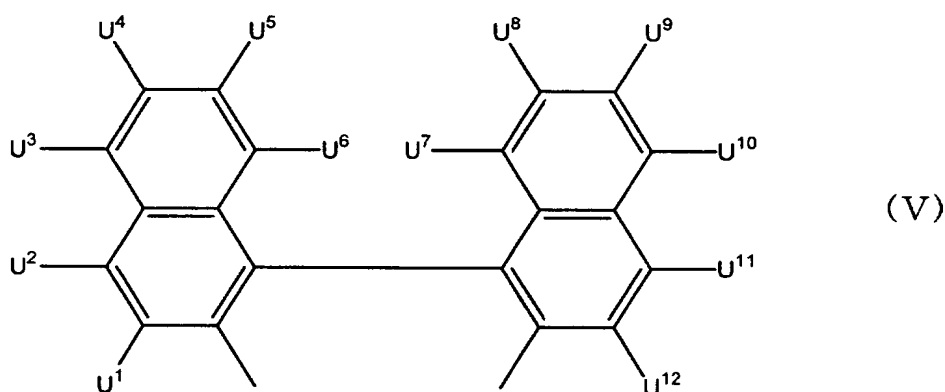
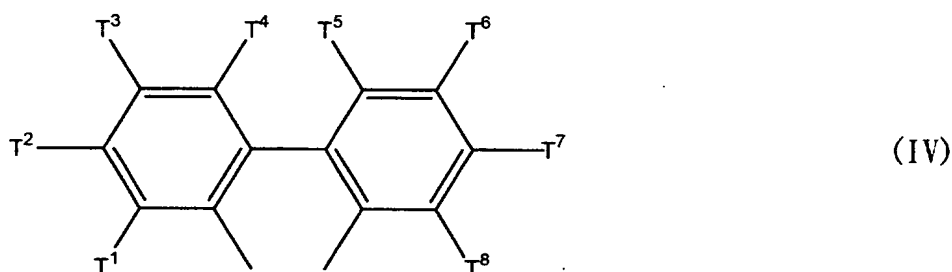
(A-48)

【0084】

触媒活性やホスファイト配位子の安定性を考えると、 $A^1 \sim A^3$ としては、アリーレン基よりもジアアリーレン基の方がより好ましい。中でも、下記一般式 (IV) 又は (V) で表わされる構造のジアアリーレン基が特に好ましい。

【0085】

【化12】



【0086】

上記一般式 (IV) 及び (V) において、 $T^1 \sim T^8$ 及び $U^1 \sim U^{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、並びに、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アシル基、アシロキシ基、カルボキシ基、エステル基を表わす。これらの基は、更に置換基を有していても良い。置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、並びに、鎖状又は環状の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルアリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アシル基、又はアシロキシ基等が好ましい。 $T^1 \sim T^8$ 及び $U^1 \sim U^{12}$ の炭素数は、通常 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20、更に好ましくは 1 ~ 10 である。以

上例示の中でも、 $T^1 \sim T^8$ 及び $U^1 \sim U^{12}$ として好ましいものとしては、水素原子、無置換若しくは置換のアルキル基、無置換若しくは置換のアルコキシ基、又は無置換若しくは置換のアリール基である。

【0087】

$A^1 \sim A^3$ として特に好ましい基、即ち、上記一般式 (IV) 又は (V) で表わされる基の具体例としては、上記式 (A-1) ~ (A-18) で表される基を挙げることができる。

【0088】

一方、上記一般式 (I) ~ (III) において、 $R^{10} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に、鎖状若しくは環状のアルキル基又はアリール基を表わす。アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。アリール基の例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ジ-*t*-ブチルフェニル基、ナフチル基、ジ-*t*-ブチルナフチル基、ピリジル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、インドリル基、フラニル基、チオフェニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

【0089】

なお、上述のアルキル基及びアリール基は、更に置換基を有していても良い。この置換基としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、具体的には、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が好ましい。

【0090】

$R^{10} \sim R^{16}$ の炭素数は、通常 1 ~ 40、好ましくは 1 ~ 30、更に好ましくは 1 ~ 20 である。上述のアルキル基又はアリール基が更に置換基を有している場合には、この置換基を含めた全体の炭素数が上記範囲となるようにする。

【0091】

上記例示基のうち、上述のホスファイトの安定性を考えると、 $R^{10} \sim R^{16}$ としては、無置換又は置換のアリール基が好ましい。無置換又は置換のアリール基の具体例としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2-エチルフェニル基、2-イソプロピルフェニル基、2-tert-ブチルフェニル基、2,4-ジtert-ブチルフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2,3-ジクロロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、2,5-ジクロロフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、3,5-ジメトキシフェニル基、4-シアノフェニル基、4-ニトロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-メチル-1-ナフチル基、3-tert-ブチル-2-ナフチル基、3-メチロキシカルボニル-2-ナフチル基、3,6-ジtert-ブチル-2-ナフチル基、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-2-イル基、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-1-イル基等が挙げられる。

【0092】

$Z^1 \sim Z^3$ は、それぞれ独立に、二価の有機基を表わす。その種類としては、反応系に悪影響を及ぼす虞のないものであれば特に制限されないが、アルキレン基、アリーレン基、アルキレン-アリーレン基、又はジアリーレン基が好ましい。これらの有機基は、反応系に悪影響を及ぼす虞のない限りにおいて、更に付随的に置換基を有していても良い。なお、 $Z^1 \sim Z^3$ の各々の炭素数は、通常1~60である。中でも、無置換又は置換のアルキレン基、無置換又は置換のアリーレン基、無置換又は置換のアルキレン-アリーレン基の場合には、その炭素数は通常40以下、好ましくは30以下、更に好ましくは20以下である。一方、無置換又は置換のジアリーレン基の場合には、その炭素数は通常60以下、好ましくは50以下、更に好ましくは40以下である。

【0093】

アルキレン基の場合、鎖状であっても環状であっても良い。アルキレン基が有していても良い置換基の好ましい例としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が挙げられる。無置換又は置換のアルキレン基の具体例としては、エチレン基、テトラメチルエチレン基、1, 3-プロピレン基、2, 2-ジメチル-1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基等が挙げられる。

【0094】

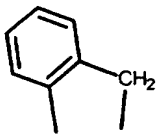
アリーレン基が有していても良い置換基の好ましい例としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が挙げられる。無置換又は置換のアリーレン基の具体例としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、3, 5-ジ-*t*-ブチル-1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基、1, 4-ジ-*t*-ブチル-2, 3-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基等が挙げられる。

【0095】

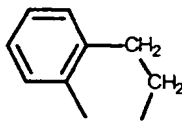
アルキレン-アリーレン基の場合、有していても良い置換基の好ましい例としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ホルミル基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリーロキシ基、アミノ基、アミド基、パーフルオロアルキル基、トリアルキルシリル基、エステル基等が挙げられる。これらの無置換又は置換のアルキレン-アリーレン基の具体例としては、下記式 (D-1) ~ (D-12) で表わされる構造の置換基が挙げられる。

【0096】

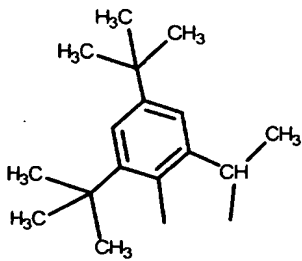
【化 13】



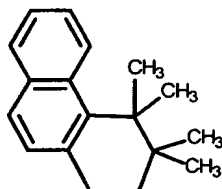
(D-1)



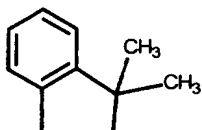
(D-2)



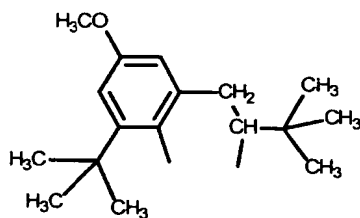
(D-3)



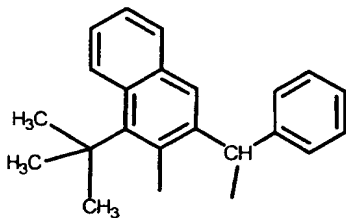
(D-4)



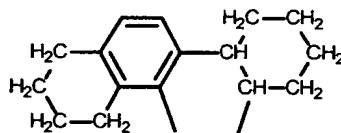
(D-5)



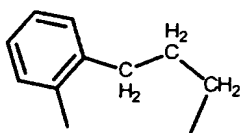
(D-6)



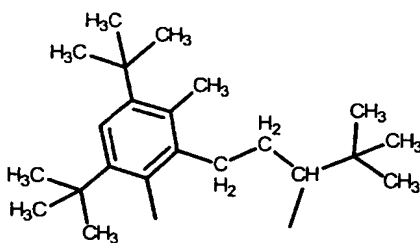
(D-7)



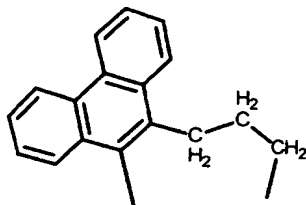
(D-8)



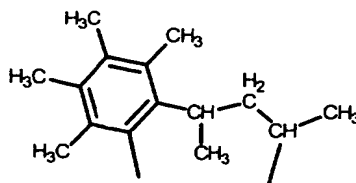
(D-9)



(D-10)



(D-11)



(D-12)

【0097】

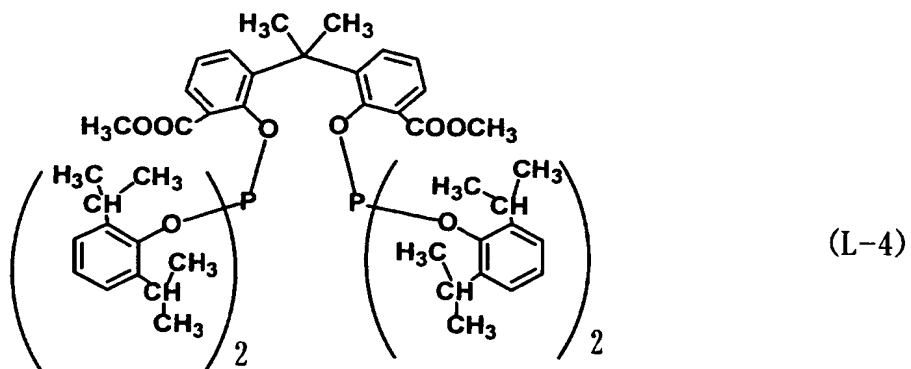
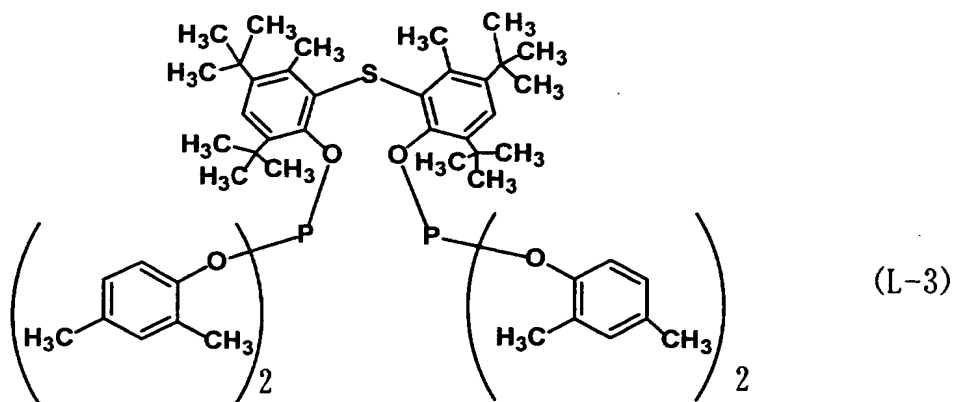
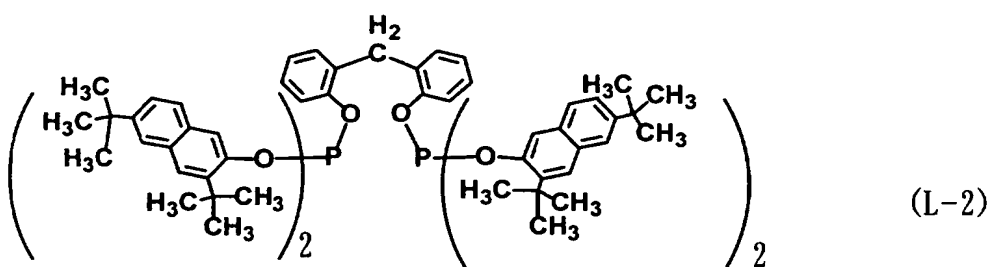
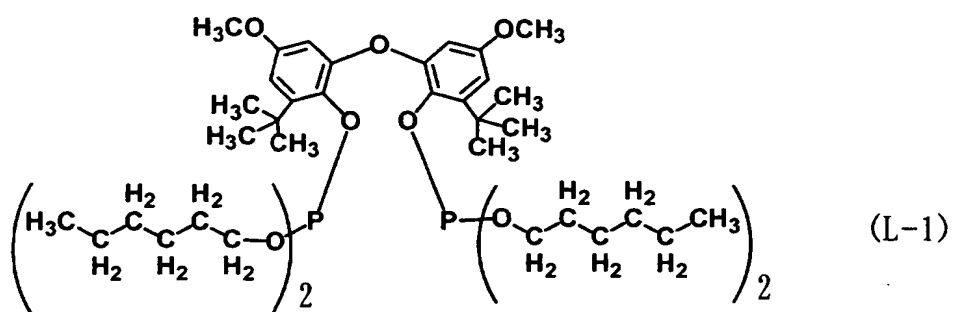
ジアリーレン基とは、上述の様に、 $-Ar^1-(Q^1)_n-Ar^2-$ で表わされる構造を有する基である。なお、前記式における Ar^1 、 Ar^2 、 Q^1 、 n の定義は、 $A^1 \sim A^3$ の説明において上述した定義と同様である。この様なジアリーレン基の具体例としては、上記式 (A-1) ~ (A-48) で表わされる構造の基が挙げられる。

【0098】

以上述べてきたように、上記一般式 (I) ~ (III) で示されるホスファイト化合物を構成する置換基の組合せにより、様々な構造のホスファイトを用いることができるが、その中でも好ましい具体例としては、下記式 (L-1) ~ (L-32) で表わされる化合物等を挙げることもできる。

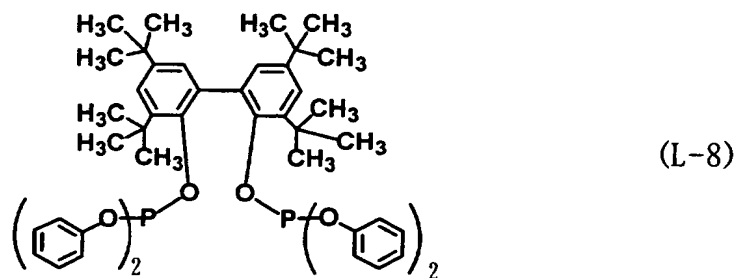
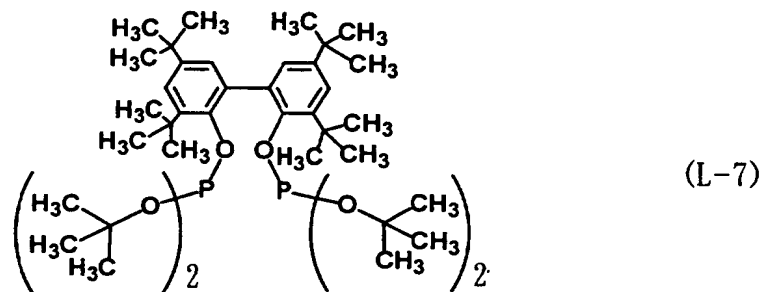
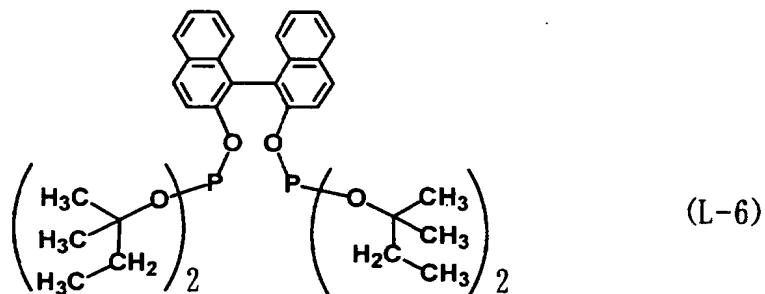
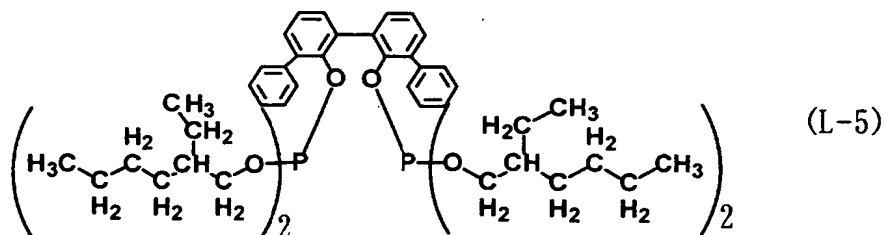
【0099】

【化 1 4】



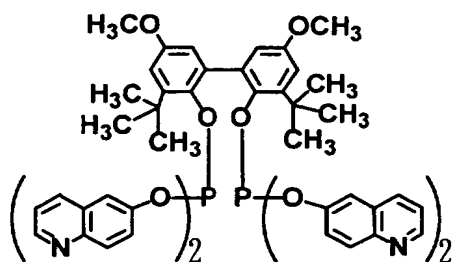
【0 1 0 0】

【化 15】

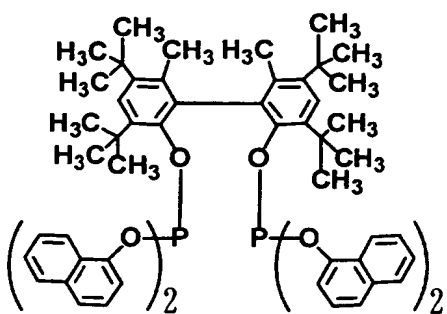


【0101】

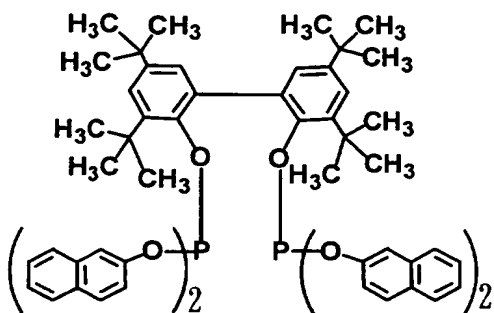
【化 16】



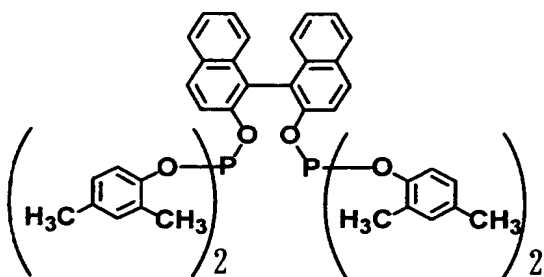
(L-9)



(L-10)



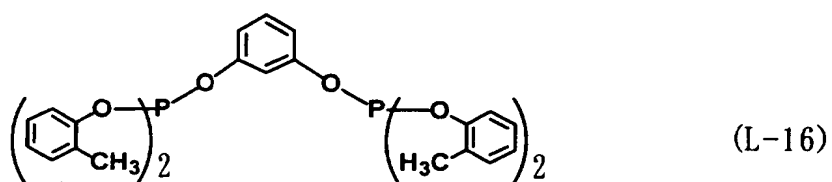
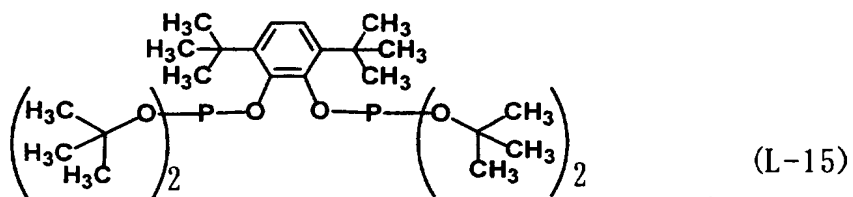
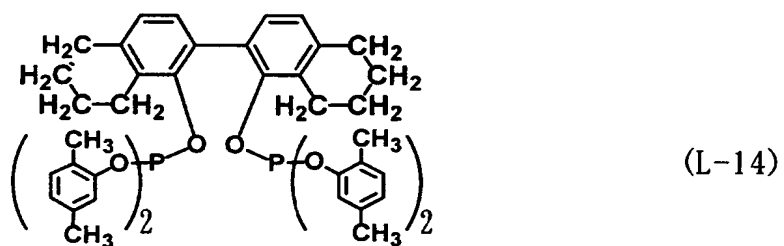
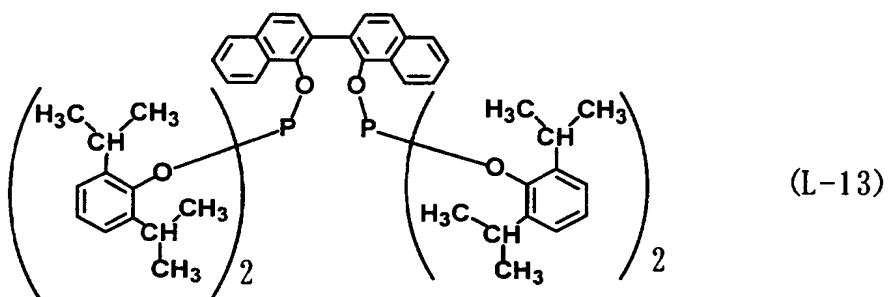
(L-11)



(L-12)

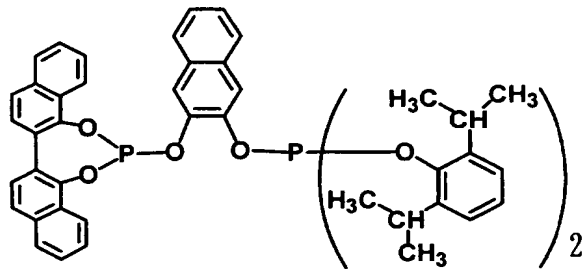
【0102】

【化 17】

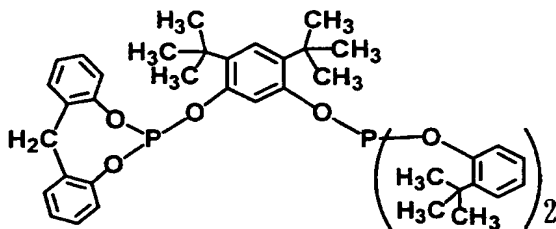


【0103】

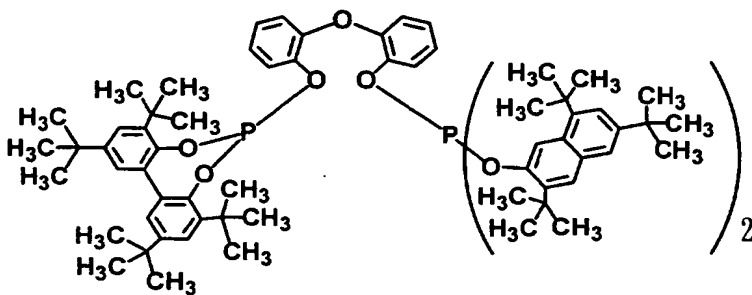
【化18】



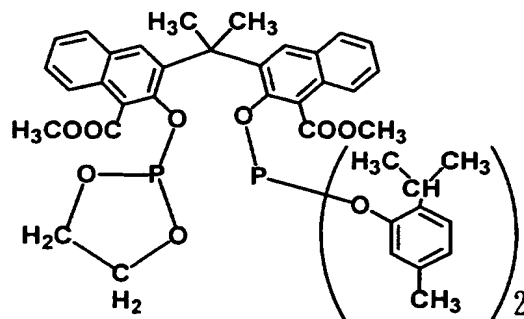
(L-17)



(L-18)



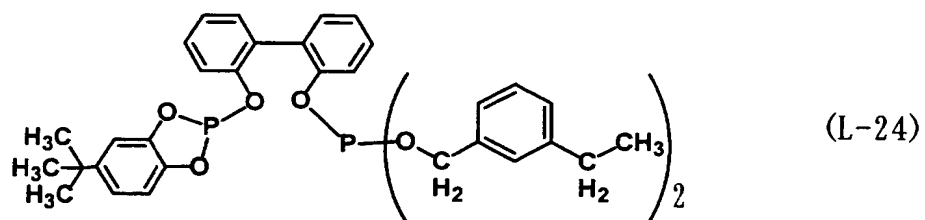
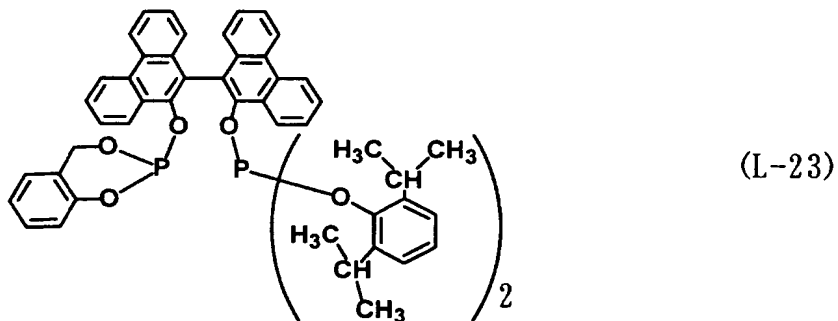
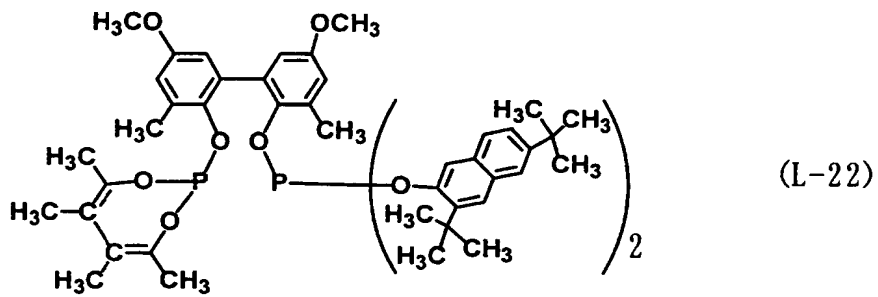
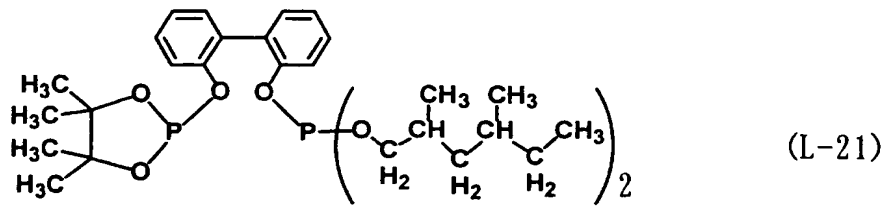
(L-19)



(L-20)

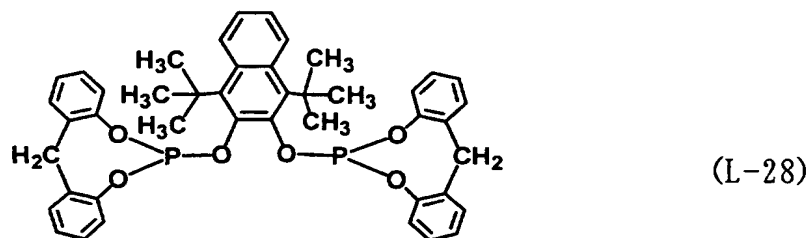
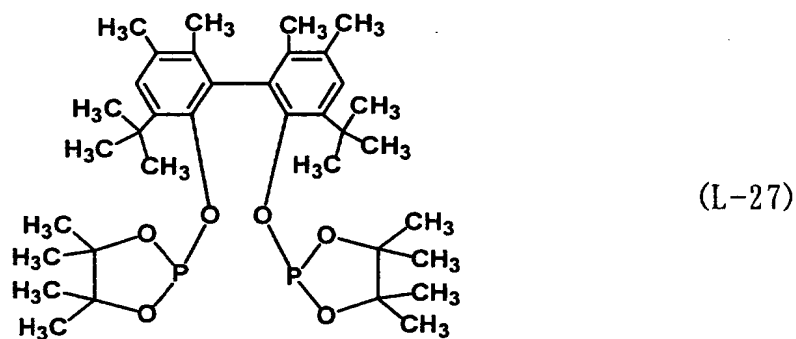
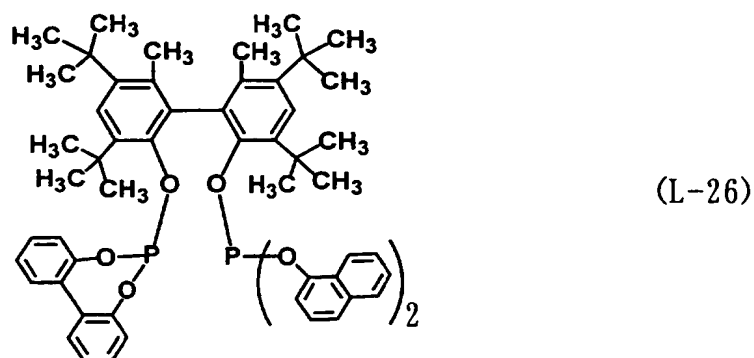
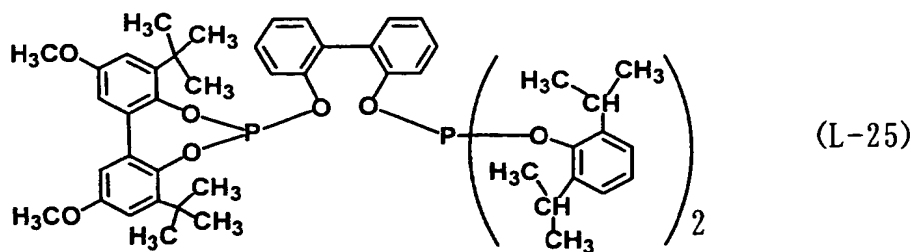
【0104】

【化 19】



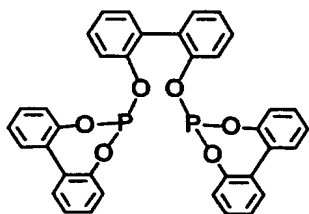
【0105】

【化 20】

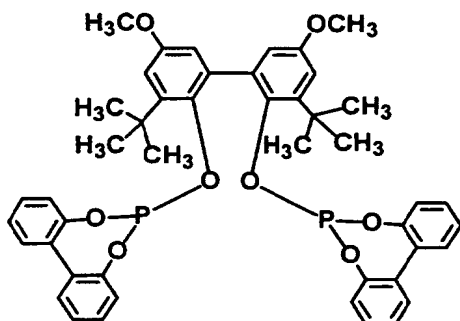


【0106】

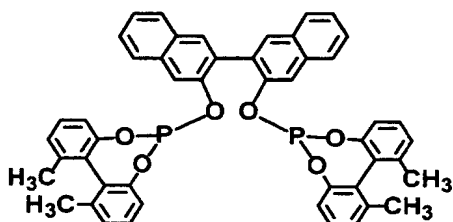
【化 21】



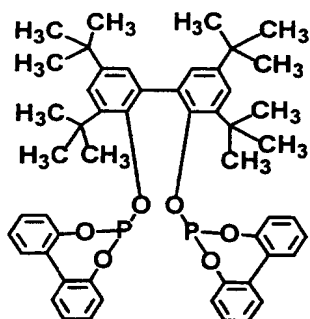
(L-29)



(L-30)



(L-31)



(L-32)

【0107】

上に例示した二座配位ホスファイト化合物の中でも、好ましいものとしては、上記一般式 (I) ~ (III) において、 $A^1 \sim A^3$ 及び $Z^1 \sim Z^3$ が、それぞれ独立に、置換基として水素原子、アルキル基、アルコキシ基、又はアリール基を有する上記一般式 (IV) 又は (V) のジアリーレン構造であり、 $R^{11} \sim R^{16}$ が、無置

換又は置換のアリール基である構造の化合物が挙げられる。その様な二座配位ホスファイト化合物の具体例としては、上記式 (L-8) ~ (L-14)、(L-25)、(L-26)、(L-29) ~ (L-32) で表される構造の化合物が挙げられる。

【0108】

上述の二座配位ホスファイト化合物の使用量は、上記遷移金属化合物に対する比率（モル比）として、通常 0.1 以上、好ましくは 0.5 以上、特に好ましくは 1.0 以上、また、通常 10000 以下、好ましくは 500 以下、特に好ましくは 100 以下の範囲である。

【0109】

上記の遷移金属化合物と二座配位ホスファイト化合物とは、それぞれ単独に反応系に添加しても良いし、或いは予め錯化した状態で使用しても良い。又は、上記二座配位ホスファイト化合物を何らかの不溶性樹脂担体等に結合させたものに、上記遷移金属化合物を担持させた、不溶性固体触媒の状態として反応に用いても良い。更に、一種類の二座配位ホスファイト化合物のみを使用して反応を行なっても、2 種類以上の二座配位ホスファイト化合物を任意の組み合わせで同時に用いて反応を行なっても良い。

【0110】

以上説明した遷移金属化合物及び二座配位ホスファイト化合物からなる触媒を用いて、アリル原料化合物と求核剤とを反応させることにより、新たなアリル化合物（例えば、エーテル化合物やエステル化合物等）を効率よく製造することができる。

【0111】

本発明の製造方法を実施するに当たって、通常は液相中で反応を行なう。反応は溶媒の存在下或いは非存在下の何れでも実施し得る。溶媒を使用する場合、触媒及び原料化合物を溶解するものであって、触媒活性に悪影響を及ぼさないものであれば、任意の溶媒を使用可能であり、その種類には特に限定はない。好ましい溶媒の具体例を列挙すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸等のカルボン酸類、メタノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール類、ジグラ

イム、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジアリルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン等のエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、ジ(n-オクチル)フタレート等のエステル類、トルエン、キシレン、ドデシルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、アリル化反応系内で副生物として生成する高沸物、原料であるアリル化合物、生成物であるアリル化合物、原料アリル化合物の脱離基に由来する化合物等が挙げられる。これらの溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、原料であるアリル化合物の合計量に対して、通常0.1重量倍以上、好ましくは0.2重量倍以上、また、通常20重量倍以下、好ましくは10重量倍以下である。

【0112】

実際に反応を行なうに当たっては、様々な反応方式を用いることができる。例えば、攪拌型の完全混合反応器、プラグフロー型の反応器、固定床型の反応器、懸濁床型の反応器等を用いて、連続方式、半連続方式又は回分方式のいずれでも行なうことができる。

【0113】

それぞれについて実際に反応を行なう時には、反応基質や生成物により適宜条件を検討すれば良いが、例えば攪拌型の完全混合反応器の場合には、アリル原料化合物と求核剤ならびに場合によっては溶媒を加えた混合液に、別途、触媒調製槽で調製した触媒液を加えたものを、反応器に連続的又は半連続的に導入し、ある反応温度下で攪拌しながら滞留させることで求核剤のアリル化反応を進行させ、一部の反応液を連続的又は半連続的に反応器から抜き出しながら反応を実施することができる。また、プラグフロー型の反応器の場合には、上記の原料ならびに触媒を含む反応液を、ある反応温度に保った管状の反応器に流通させながら反応を進行させることができる。この場合、原料の高転化率の実現に適した方式である。更に、触媒を担持した不溶性の固体触媒を用いる場合には、触媒が充填された反応器に原料を含む溶液を通過させながら反応を行なうような固定床反応方式を採用したり、粒子状の不溶性触媒と原料を含む溶液とを反応器内で攪拌混合

させ、懸濁状態に保って反応を行なうような懸濁床反応方式を採用したりすることもできる。

【0114】

反応温度は、触媒反応が進行する温度であれば特に限定されないが、パラジウム等の貴金属化合物を触媒として使用する場合は、高温になり過ぎるとメタル化が起こり有効な触媒濃度が低減する危険性がある。また、高温ではホスファイト化合物の分解も懸念されることから、通常0℃以上、好ましくは20℃以上、更に好ましくは50℃以上、また、通常180℃以下、好ましくは160℃以下、更に好ましくは150℃以下が推奨される。

【0115】

反応器内の雰囲気としては、溶媒、原料化合物、反応生成物、反応副生物、触媒分解物等に由来する蒸気以外は、アルゴンや窒素等の反応系に不活性なガスで満たされていることが望ましい。特に注意を払うべき点として、空気の漏れ込み等による酸素の混入は、触媒の劣化、特にホスファイト化合物の酸化消失の原因となることから、その量を極力低減させることが望ましい。

【0116】

反応器内の溶液の滞留時間、すなわち反応時間は、目指すべき原料の転化率の値によって左右されるが、一定の触媒濃度の下では、高転化率を求めるほど反応時間を長する必要がある。一方で、高転化率のまま反応時間を短くしたければ、用いる触媒濃度を高めたり、触媒量を多くしたり、反応温度を高温にしたりすることによって触媒活性を上げる必要がある。しかしながら、触媒の熱履歴による劣化や副反応を抑制するためにも、必要以上に長い反応時間や高温での反応を採用することは避けた方が望ましい。

【0117】

また、反応により得られたアリル化合物と触媒の分離には、慣用の液体触媒再循環プロセスで用いられるあらゆる分離操作を採用することができる。分離操作の具体例としては、単蒸留、減圧蒸留、薄膜蒸留、水蒸気蒸留等の蒸留操作のほか、気液分離、蒸発（エバポレーション）、ガストリップング、ガス吸収及び抽出等の分離操作が挙げられる。各成分の分離操作を各々独立の工程で行なって

もよく、2以上の成分の分離を単一の工程で同時に行なってもよい。一部のアリル原料化合物や求核剤が未反応で残っている場合には、同様の分離方法で回収し、再び反応器にリサイクルするとより経済的である。更に分離された触媒もそのまま反応器にリサイクル若しくは回収して再活性化後再利用の方が経済的で望ましい。

【0118】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【0119】

<実施例1及び比較例1>

アリル原料化合物としてアリルメチルカーボネイトを用い、酸素求核剤としてフェノールを用いたアリルフェニルエーテルの合成反応に本発明を適用した。

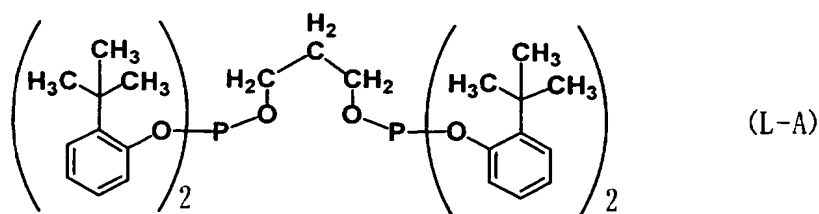
【0120】

遷移金属化合物としてパラジウム含有量21.5重量%のトリスジベンジリデンアセトンジパラジウム0.0149g(0.0301mmol)を、また、二座配位ホスファイト化合物として上記式(L-10)の二座配位ホスファイト化合物(実施例1)4等量(0.1204mmol)をシュレンクに入れ、アルゴン置換後、2.0mlのテトラヒドロフランを加えて室温で攪拌することで、パラジウム濃度15.05mmol/lの触媒液を調製した。続いて、反応を行なうために別途用意したシュレンクをアルゴン置換し、0.1720g(1.481mmol)のアリルメチルカーボネイト及び0.2707g(2.877mmol)のフェノールを含むテトラヒドロフラン溶液5.0mlをアルゴン下で加えた。そこに上記の触媒液をマイクロシリンジで20.0 μ l加え、60℃で加熱することで反応を行なった。30分間の反応後、溶液組成をガスクロマトグラフィーで分析することによってアリルフェニルエーテルの収率を求めた。

【0121】

また、比較例として、下記式(L-A)で表される構造の二座配位ホスファイト配位子(比較例1)を用いて同様に反応を行なった。

【化 2 2】



【0 1 2 2】

【表 1】

	配位子	アリルフェニルエーテル収率
実施例 1	(L-10)	89%
比較例 1	(L-A)	10%

【0 1 2 3】

<実施例 2 及び比較例 2>

アリル原料化合物として酢酸アリルを用い、酸素求核剤として1-オクタノールを用いたアリルオクチルエーテルの合成反応に本発明を適用した。

【0 1 2 4】

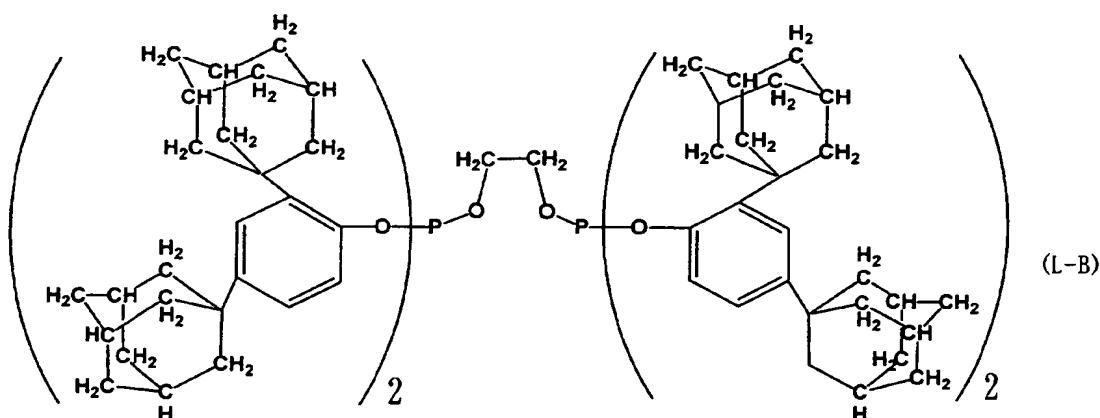
遷移金属化合物としてパラジウム含有量21.5重量%のトリスジベンジリデンアセトンジパラジウム0.0048g(0.0097mmol)を、また、二座配位ホスファイト化合物として上記(L-10)の二座配位ホスファイト化合物(実施例2)2等量(0.0194mmol)を、ともにシュレンクに入れ、アルゴン置換した後、0.943g(9.420mmol)の酢酸アリル及び2.422g(18.594mmol)の1-オクタノールをアルゴン下で加えて100℃で加熱することで反応を行なった。60分間の反応後、溶液組成をガスクロマトグラフィーで分析することによってアリルオクチルエーテルの収率を求めた。

【0 1 2 5】

また、比較例として、下記式(L-B)で表される構造の二座配位ホスファイト

ト配位子（比較例 2）を用いて同様に反応を行なった。

【化 2 3】



【0 1 2 6】

【表 2】

	配位子	アリルオクチルエーテル収率
実施例 2	(L-10)	91%
比較例 2	(L-B)	8.2%

【0 1 2 7】

<実施例 3 及び比較例 3>

アリル原料化合物として酢酸アリルを用い、酸素求核剤として安息香酸を用いた安息香酸アリルの合成反応に本発明を適用した。

【0 1 2 8】

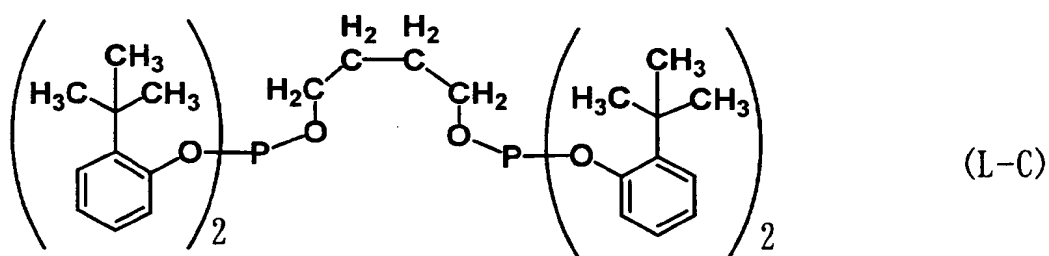
遷移金属化合物としてパラジウム含有量 21.5 重量%のトリスジベンジリデンアセトンジパラジウム 0.0149 g (0.0301 mmol) を、また、二座配位ホスファイト化合物として上記式 (L-30) の二座配位ホスファイト化合物（実施例 3）4 等量 (0.1204 mmol) を、ともにシュレンクに入れ、アルゴン置換後、2.0 ml のテトラヒドロフランを加えて室温で攪拌することで、パラジウム濃度 15.05 mmol/l の触媒液を調製した。続いて、反応を行なうために別途用意したシュレンクをアルゴン置換し、0.1208 g (

1. 206 mmol) の酢酸アリル及び 0.3083 g (2.525 mmol) の安息香酸を含むテトラヒドロフラン溶液 4.0 ml をアルゴン下で加えた。そこに上記の触媒液をマイクロシリンジで 60.0 μ l 加え、60℃で加熱することによって反応を行なった。30分間の反応後、溶液組成をガスクロマトグラフィーで分析することによって安息香酸アリルの収率を求めた。

【0129】

また、比較例として、下記式 (L-C) で表される構造の二座配位ホスファイト配位子 (比較例 3) を用いて同様に反応を行なった。

【化 24】



【0130】

【表 3】

	配位子	安息香酸アリル収率
実施例 3	(L-30)	42%
比較例 3	(L-C)	38%

【0131】

<実施例 4 及び比較例 4>

アリル原料化合物として酢酸アリルを用い、窒素求核剤としてジシクロヘキシルアミンを用いたアリルジシクロヘキシルアミンの合成反応に本発明を適用した。

【0132】

遷移金属化合物としてパラジウム含有量 21.5 重量%のトリスジベンジリデンアセトンジパラジウム 0.0014 g (0.00283 mmol) 及び上記式

(L-10) の二座配位ホスファイト (実施例 4) 4 等量 (0.0113 mmol) をシュレンクに入れ、アルゴン置換後、0.0821 g (0.820 mmol) の酢酸アリル及び 0.2992 g (1.650 mmol) のジシクロヘキシルアミンを含むテトラヒドロフラン溶液 3.0 ml をアルゴン下に加え、25℃ で反応を行なった。6 分間の反応後、溶液組成をガスクロマトグラフィーで分析することによってアリルジシクロヘキシルアミンの収率を求めた。

【0133】

また、比較例として、上記式 (L-B) で表される二座配位ホスファイト配位子を用いて同様に反応を行った。

【0134】

【表 4】

	配位子	アリルジシクロヘキシルアミン収率
実施例 4	(L-10)	13%
比較例 4	(L-B)	2%

【0135】

上の結果より明らかなように、従来用いられている、架橋基の P-O-C 結合における炭素原子がアルキル基性の sp^3 炭素である二座配位ホスファイト系配位子からなる触媒の活性と比較して、本発明における、同炭素がアリールに由来する sp^2 炭素であるような二座配位ホスファイト系配位子からなる触媒の活性は高いことが分かる。

【0136】

【発明の効果】

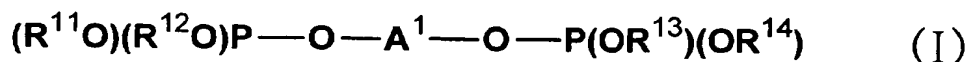
本発明のアリル化合物の製造方法によれば、アリル原料化合物と求核剤とを反応させて新たなアリル化合物を製造する際に、安価に製造でき、熱安定性に優れ、且つ高い触媒活性を発現する新たな触媒系を使用しているので、従来の触媒系を使用した場合と比べて、様々な種類のアリル化合物を効率的に製造することが可能となり、工業的に有利である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アリル原料化合物と求核剤とを反応させ、原料化合物とは異なる新たなアリル化合物を製造する際に、安価に製造でき、熱安定性に優れ、且つ高い触媒活性を発現する新たな触媒系を用いて、様々なアリル化合物を効率的に製造できるようにする。

【解決手段】 周期表の第8～10族に属する遷移金属からなる群より選ばれる一以上の遷移金属化合物と、一般式（I）等で表わされる構造の一種以上の二座ホスファイト化合物とを含む触媒の存在下、アリル原料化合物と求核剤とを反応させる。



（一般式（I）において、 A^1 は、置換基を有していても良いアリーレン基又は置換基を有していても良いジアアリーレン基を表わす。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していても良いアルキル基又は置換基を有していても良いアリール基を表わす。）

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 5 2 9 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社